

Das Mischungsvolumen
im System Blei - Wismut
bei 385 °C

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt von
Joschim Putzien
aus Berlin
1973



1. Berichterstatter: Prof.Dr. F.E. Wittig
 2. Berichterstatter: Prof.Dr. G.M. Schwab
- Tag der mündlichen Prüfung: 7.2.1973

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. G.M. Schwab

möchte ich an dieser Stelle für die wohlwollende Förderung meiner Arbeit herzlich danken.

Herrn Prof. Dr. F.E. Wittig

danke ich für die Überlassung des Themas, für seine Bereitwilligkeit, jedes anfallende Problem zu diskutieren und für die hilfreiche Unterstützung der Arbeit.

Ferner danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Sachbeihilfen zur Entwicklung der Apparatur.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
<u>Einleitung</u>	1
I.1. <u>Dichte und Molvolumen</u>	4
2. <u>Die von uns entwickelte Methode</u>	6
3.1. <u>Die Apparatur</u>	9
3.2. Detailbeschreibung der Apparatur	
Der Ofen	10
3.3. Regelung der Ofentemperatur	12
3.4. Schutztiegel und Einbauten	12
3.5. Pyknometer-Eintauchvorrichtung	13
3.6. Die Waage	16
3.7. Die Pyknometer	16
3.8. Die Rührer	17
3.9. Die Thermoelemente	17
3.10. Die Schutzgasanlage	20
4. <u>Der Meßvorgang</u>	22
4.1. Vorbereitung der Proben	22
4.2. Justierung der Pyknometer-Aufhängung	22
4.3. Einbauten	22
5. <u>Eichung der Pyknometer</u>	26
6. <u>Fehlerbetrachtung</u>	28
6.1. Wägfehler	28
6.2. Dejustierung der Pyknometer	28
6.3. Temperaturbestimmung	30
6.4. Die Metalle	31
7. <u>Die verwendeten Metalle</u>	33
II. <u>Auswertung der Meßergebnisse</u>	34
1. Mittlere Molare Größen, Mischungs- und Excess-Funktionen	34
2. Formfunktionen	35
3. Die partiellen Größen	35

4.	Berechnung der Meßergebnisse	36
5.	Vergleich unserer Meßergebnisse mit Literaturangaben	40
5.1.	Die reinen Metalle	40
5.2.	Das Mischungsvolumen	40
III.	<u>Diskussion der Meßergebnisse</u>	48
1.	<u>Der Wagner-Effekt</u>	48
2.	<u>Das allgemeine Verhalten des Mi- schungsvolumens der B-Metalle der 4. und 5. Gruppe des periodischen Systems der Elemente</u>	54
2.1.	Das Maximum des Mischungsvolumens und die Form der Mischungskurven in homologen Reihen	55
2.2.	Orientierung am Verhalten der Systeme im festen Zustand	58
3.1.	<u>Gesetzmäßigkeiten der thermodynami- schen Funktionen untereinander</u>	60
3.2.	Empirische Gesetzmäßigkeiten zwischen den Excess-Funktionen Vorzeichen der Zusatzgrößen	62
3.3.	Vergleich homologer Reihen und der Einfluß der Elektronegativität und der Volumen der reinen Stoffe auf das Mischungsvolumen	69
3.4.	Korrelationen der Zusatzgrößen	69
3.5.	Systeme mit linearer Korrelation	71
3.6.	Nicht-lineare Korrelation	73
IV.	<u>Ausblick</u>	76
	<u>Zusammenfassung</u>	80
	<u>Literaturverzeichnis</u>	82
	<u>Lebenslauf</u>	84

Einleitung

Das Verhalten flüssiger Mischphasen, insbesondere das der Metalle ist bis heute noch nicht genügend erforscht. Es gibt zwar einige diesbezügliche theoretische Ansätze. Diese wurden aber nur für die denkbar einfachsten Verhältnisse entwickelt, etwa für Mischungen von flüssigen Edelgasen oder einfachen kondensierten organischen oder anorganischen Substanzen. Diese Theorien gehen von der Zustandssumme des Systems aus. Durch entsprechende mathematische Transformationen erhält man die interessierenden thermodynamischen Größen.

Es ist verständlich, daß aus einfachen Modellen hergeleitete Beziehungen zwischen den thermodynamischen Größen einer Mischung nur in Grenzfällen und bei besonders einfachen Gegebenheiten Gültigkeit besitzen. Da a priori nicht feststeht, ob die flüssigen Mischungen von B-Metallen ein kompliziertes oder einfaches Mischungsverhalten zeigen, wurden diese Theorien - speziell die von Prigogine (52) - zur Überprüfung des Mischungsverhaltens dieser Stoffklasse mit herangezogen. Das Motiv dabei war, erst einmal festzustellen, ob die B-Metalle sich so verhalten, wie es das der Prigogine'schen Theorie zugrunde liegende Zellenmodell fordert. Experimentelle Abweichungen davon sollten helfen, Parameter zu finden, die in einen neuen, modifizierten Ansatz eingehen sollten.

Dazu mußte zunächst einmal eine ausreichende Menge von Messungen der freien Enthalpie, der Enthalpie, der Entropie und des Volumens in den binären Systemen

der B-Metalle ausgeführt werden.

Alle derartigen Größen sind nur jeweils ein Aspekt einer zentralen Größe, der Zustandssumme des Systems. Man versucht also auf induktivem Weg Aussagen über die Zustandssumme zu erhalten. Das ist aber nur sinnvoll, wenn die betrachtete Stoffklasse ein kollektives Verhalten zeigt, denn die entwickelte Zustandssumme sollte einen möglichst breiten Gültigkeitsbereich haben, d.h. sie sollte für möglichst viele Fälle gelten.

Der mögliche Erfolg solcher Untersuchungen hängt mutmaßlich auch davon ab, ob man überhaupt übersichtliche Beziehungen zwischen den thermodynamischen Größen auffinden kann. Nur in diesem Fall ist nämlich zu erwarten, daß die theoretischen Ansätze ebenfalls einfach gehalten werden können. Deshalb soll auch geprüft werden, ob es in der hier betrachteten Stoffklasse derartige einfache Beziehungen überhaupt gibt.

Durch Untersuchungen an homologen Reihen ist es Wittig (7) gelungen, eine Systematik der Mischungswärme für flüssige binäre Systeme von B-Metallen aufzustellen.

Erste Untersuchungen unter Einbeziehung des Mischungsvolumens (3) zeigten dann, daß für die B-Metalle eine einfache Beziehung zwischen dem Mischungsvolumen und der Mischungswärme bestand. In fast allen damals vorliegenden Fällen ergab sich, daß sich die Mischungswärme in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischung aus einem quadratischen und einem dem Mischungsvolumen proportionalen Anteil zusammensetzt. Dieses Verhalten kommt der einfachen theoretischen Ableitung von Prigogine (52; vergleiche auch Text) sehr nahe. Zum damaligen Zeitpunkt war nicht sicher, ob die beiden Ausnahmen (Hg-Bi, Pb-Bi), die ein völlig anderes

Mischungsverhalten zeigten, aus systematischen Gründen abweichen oder ob Meßfehler vorlagen.

Weitere Untersuchungen von Schulze (2) am System Zn-Sb ergeben aber, daß dieses System mit einiger Sicherheit ebenfalls ein erheblich komplizierteres Mischungsverhalten zeigte als die Mehrzahl der von Spitzer untersuchten Systeme. Dieses System zeigte alle Anzeichen eines Wagner-Effektes (54).

Damit gehörte aber möglicherweise auch das System Pb-Bi zu den Fällen mit komplexerem Mischungsverhalten, denn der von Spitzer nach Messungen von Kleppa (38) und Huber (65) dargestellte Zusammenhang zwischen der Mischungsenthalpie und dem Mischungsvolumen in diesem System hatte eine gewisse Ähnlichkeit mit dem im System Zn-Sb.

Es sollte nun nachgeprüft werden, ob sich das System Pb-Bi tatsächlich so verhält, wie es bei Spitzer wiedergegeben wird, oder ob die Bestimmung des Mischungsvolumens von Kleppa fehlerhaft war. Die verwendeten Daten für die Mischungswärme sind zweifellos korrekt. Bei der erneuten Dichtebestimmung sollte apparativ ein Optimum an Meßgenauigkeit und Wirtschaftlichkeit erreicht werden.

I.1. Dichte und Molvolumen

Bei den Untersuchungen an flüssigen metallischen Mischphasen haben energetische Messungen zahlenmäßig klar den Vorrang. Dichtemessungen an flüssigen Metallen liegen dagegen nur in geringer Zahl vor, dazu teilweise ohne Anspruch auf größere Genauigkeit, weil die Dichte nur als zweitrangige Hilfsgröße - etwa zur Bestimmung der Viskosität - benötigt wurde. Zudem sind die experimentellen Schwierigkeiten größer als frühere Experimentatoren vermutet haben. Deshalb sind die zugänglichen Dichtewerte nicht immer zuverlässig. Bei derselben Temperatur bestimmte Dichten oder Molvolumen können um mehr als ein Prozent voneinander abweichen. Oft fehlen Angaben über die Streuungen der Meßwerte und die Reinheit der verwendeten Metalle. Vielfach läßt sich der systematische Fehler der Meßergebnisse nicht beurteilen, weil Angaben über relevante Merkmale der Versuchsanordnung und -durchführung nicht mitgeteilt werden. Messungen von Molvolumen in binären Mischphasen sind aber nur dann sinnvoll, wenn sie sehr genau, in der Regel auf 0,1 % ausgeführt werden, weil die Abweichungen vom additiven Verhalten in der Größenordnung von einigen Prozent des Molvolumens und mitunter noch darunter liegen. Bei widersprüchlichen Angaben mehrerer Autoren ist man deshalb gezwungen erneut zu messen.

Die am häufigsten angewandten Methoden zur Dichte- und Mischungsvolumen-Bestimmung sind folgende (1):

1. Pyknometerverfahren
2. Dilatometerverfahren
3. direkte oder indirekte Auftriebsmethode
4. Blasendruckmethode
5. γ -Strahlen-Absorptionsverfahren

Pyknometerverfahren

Bei dieser Methode wird ein geeignetes Gefäß, dessen Volumen genau bekannt ist, vollständig mit der Probe

gefüllt und gewogen. Grundsätzlich kann man das Pyknometer-Volumen sehr groß und die Einlauföffnung sehr klein gestalten. Die Methode gibt dann sehr genaue Dichtemessungen (62). Die Ungenauigkeiten dieses Verfahrens beruhen auf dem unvollständigen Füllen des Pyknometers. Je größer die Einfüllöffnung des Pyknometers ist, desto schwieriger wird es, eine geeignete Eichsubstanz zu finden, die dasselbe Volumen im Pyknometer ausfüllt wie die zu untersuchende Probe.

Dilatometerverfahren

Dieses Verfahren ist eine Modifikation der Pyknometer-Methode: Ein Gefäß mit einem langen, kalibrierten Einlaufstutzen wird mit der Probe gefüllt, bis sich der Meniskus der Probe in dem kalibrierten Teil des Gefäßes befindet. Die Masse der Probe ist bekannt. Durch eine geeignete Versuchsanordnung wird die Höhe des Meniskus ermittelt. Im Gegensatz zum Pyknometerverfahren ist es hier möglich, die Temperaturabhängigkeit der Dichte zu messen. Gasblasen im Dilatometer und die unbekannte Form des Meniskus stellen Fehlermöglichkeiten dar. Es ist häufig schwierig, einen geeigneten Höhen-Anzeiger zu finden.

Auftriebsmethode

Man unterscheidet hier die direkte und indirekte Anwendung des Archimedischen Prinzipes.

Bei der direkten Auftriebsmethode bestimmt man die Dichte der Probe aus dem Auftrieb eines chemisch inerten Tauchkörpers in der Schmelze. Für metallische Systeme verwendet man häufig Tauchkörper aus Wolfram oder Tantal. Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Dichte ergeben sich durch die Einwirkung der Oberflächenspannung der Probe und durch die Bildung von Gasblasen am Tauchkörper (1, 61).

Beim indirekten Verfahren wird der Auftrieb der Probe in einer Schmelze bekannter Dichte ermittelt. Man benötigt allerdings auch die Dichte des Tiegelmaterials, in dem

sich die Probe befindet. Eine chemische Reaktion der Probe mit der Schmelze darf nicht stattfinden.

Flasendruck-Methode

Eine Kapillare taucht bis zu einer bestimmten Höhe in die Schmelze ein. Es wird der Druck gemessen, der erforderlich ist, eine Gasblase vom Ende der Kapillare abzulösen. Um die Oberflächenspannung zu eliminieren, wird die Kapillare auf eine neue Höhe eingestellt und der Ablösedruck erneut bestimmt.

Die Flasendruckmethode liefert Dichtewerte, die in der Regel mit einem Fehler von einem halben Prozent behaftet sind. Sie hat aber den Vorteil, auch dann anwendbar zu sein, wenn die Probe sehr reaktiv ist.

γ -Strahlen-Absorption

Bestraht man eine Probe mit γ -Strahlen (60), so kann man aus Intensitätsmessungen die Dichte der Probe ermitteln. Die Brauchbarkeit dieser Methode hängt davon ab, wie genau der Detektor die Intensitätsänderungen wahrnehmen kann. Die Ungenauigkeit der Meßwerte beträgt zur Zeit etwa ein halbes Prozent.

Die anzuwendende Methode hängt von der speziellen Fragestellung und dem betreffenden System ab. Je reaktiver und leichter flüchtig die Substanzen sind, desto größer werden im allgemeinen die experimentellen Schwierigkeiten. Es läßt sich zur Zeit keine halbwegs wirtschaftliche Methode angeben, die allen experimentellen Anforderungen gleichermaßen gerecht wird.

I.2. Die von uns entwickelte Methode

Die von uns verwendete Methode basiert auf einem von Wittig und Schulze (2) entwickelten Pyknometer-Verfahren: Ein Quarz-Pyknometer wird unter Schutzgas in eine metallische Schmelze eingetaucht, herausgezogen und sofort gewogen. Aus dem gemessenen Gewicht läßt sich leicht mit=

hilfe des Pyknometer-Volumens die Dichte der Metallschmelze errechnen. Diese Methode setzt voraus, daß das Pyknometer in hinreichend reproduzierbarer Weise durch die Schmelze gefüllt wird.

Erstmalig wurde diese Methode am System Zn-Sb bei 692 °C erprobt. Die maximale Abweichung vom additiven Verhalten des Molvolumens beträgt hier mehr als zwei Prozent (2), d.h. der Mischungseffekt ist extrem stark ausgeprägt, und an die Meßgenauigkeit der Apparatur werden daher keine allzu hohen Anforderungen gestellt.

Darauf folgten an der unveränderten Apparatur eigene Messungen am System Sn-Sb bei 692 °C (57), wo der Mischungseffekt erheblich geringer ausfiel: Wir erhielten einen etwa additiven Verlauf des Molvolumens, allerdings mit Streuungen von 0,25 %. Hier hatten die Streuungen schon die Größe des zu erwartenden Effektes.

Bei solch geringen Abweichungen vom additiven Verhalten des Molvolumens muß der mittlere Fehler der Einzelmessung kleiner als 0,1 % gehalten werden, womit man allerdings an die Grenze der experimentellen Möglichkeiten mit konventionellen Methoden bei nicht zu großem Material- und Zeitaufwand kommt.

Es waren daher unbedingt methodische Änderungen notwendig. Aus den Erfahrungen, die wir an Zn, Cd, Sn und Sb bei 700 °C und Bi und Pb bei 400 °C in Vorversuchsreihen machten, ergab sich folgendes Bild:

1. Während des Schmelzens des Metalles - der Vorgang dauert etwa zwei Stunden - bildet sich eine mehr oder weniger starke Oxidschicht auf der Oberfläche des Metalls. Diese Oxidschicht bleibt am Pyknometer beim Herausziehen haften und verhindert das vollständige Abfließen des Metalls von der Außenwand des Pyknometers. Die Folge davon ist eine falsche Wägung. Die durch die Metalloxidschicht festgehaltenen Metalltropfen können bis zu einem

Gramm wiegen und verfälschen die Dichte bis zu einem Prozent. Große Tropfen gehen beim Ausgießen des Pyknometers leicht verloren und lassen sich daher in einer Korrektur nicht mehr berücksichtigen.

Der störende Einfluß der Oxidschicht mußte weitgehend eliminiert werden. Zu diesem Zweck versuchten wir einerseits die Leckrate der Apparatur herunterzusetzen und die Schutzgasanlage zu verbessern; zum anderen wurde nun die Oxidschicht kurz vor dem Eintauchen des Pyknometers durch einen tellerförmigen Führer untergetaucht, so daß für eine gewisse Zeit eine spiegelnde Oberfläche der Probe erzeugt werden konnte.

2. Es war außerdem wünschenswert, daß man den Meßvorgang beobachten kann, weil man nur so sofort Unregelmäßigkeiten im Ablauf der Messung erkennen kann. Solche Unregelmäßigkeiten liefern schlechte oder unbrauchbare Meßwerte. Zur Beurteilung stark abweichender Meßwerte ist ein genauer Einblick in den Meßvorgang erforderlich. Es ist immer mißlich, stark abweichende Meßergebnisse zu verwerfen, ohne dafür einen hinreichenden Grund angeben zu können.

3. Große zusätzliche Schwierigkeiten traten bei einigen reinen Metallen auf: Die experimentelle Durchführung der Dichtebestimmung von reinem flüssigen Antimon ist einfacher als bei anderen Metallen, da in diesem Fall das Oxid oberhalb des Schmelzpunktes des Metalls bereits merklich flüchtig ist. Man erhält nach einiger Zeit eine spiegelnde Oberfläche. Durch Luftzufuhr beim Öffnen der Apparatur entstehen jedoch starke, giftige Nebel von Antimonoxid. Deshalb wurde von einer weiteren Untersuchung der Antimon-Systeme Abstand genommen. Cadmium hat oberhalb von 600°C einen beträchtlichen Dampfdruck. Bei Zutritt von Luft besteht akute Explosions- oder Brandgefahr.

4. Aufgrund eines systematischen Fehlers erhielten wir häufig zu niedrige Dichtewerte für die reinen Metalle. Schon bei den Eichmessungen mit Quecksilber wurden gelegentlich Gasblasen an der Innenwand des gefüllten Pyknometers beobachtet. Wir konnten nachweisen, daß der Einfluß der Gasblasen bei anderen Metallen und höheren Temperaturen noch stärker ausgeprägt war. Deshalb wurde das Metall im Vakuum mehrmals gerührt und das Pyknometer erst anschliessend eingetaucht. Danach konnte das Schutzgas einströmen. Allerdings wird durch das Evakuieren die Verdampfung der flüchtigen Bestandteile gefördert. Dieses Verfahren kann daher nur angewendet werden, wenn alle Komponenten schwer flüchtig sind, weil sich sonst die Zusammensetzung der Schmelze in nicht kontrollierbarer Weise ändert.

I.3.1. Die Apparatur

Die von Schulze (2) beschriebene Apparatur wurde den neuen Refunden angepaßt. Im wesentlichen unverändert blieben der Ofen, die Regelung desselben und der Aufbau der Reinigungsanlage für das Schutzgas.

Abb. 1 zeigt die Apparatur ohne die Pyknometer-Eintauchvorrichtung. Ein unten verschlossenes Edelstahlrohr (R) reicht in den Ofen (O). Oberhalb des Rohres befindet sich eine Analysenwaage (W). Sie steht auf einer schwenkbaren Plattform (P) unter einer Vakuumhaube (H).

Das Schutzrohr (R) kann einen Tiegel mitsamt der Probe (L, O, P, Q Abb. 2) aufnehmen. Durch den Deckel (U Abb. 2) führen die Pyknometer-Eintauchvorrichtung (A, B, D Abb. 2 und 5), ein Thermoelement (C) und zwei Rührer (K Abb. 2) in den Innenraum der Apparatur.

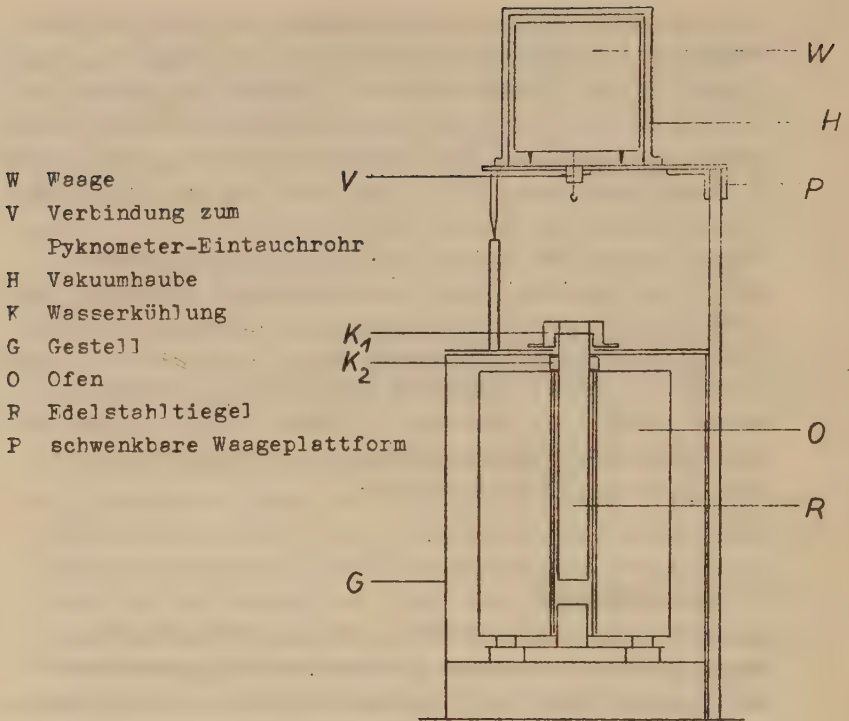


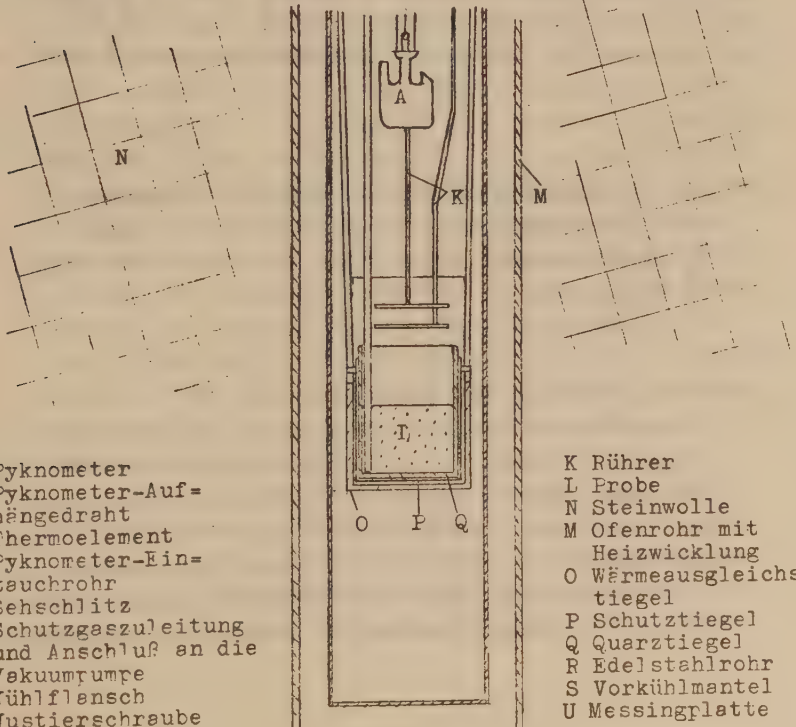
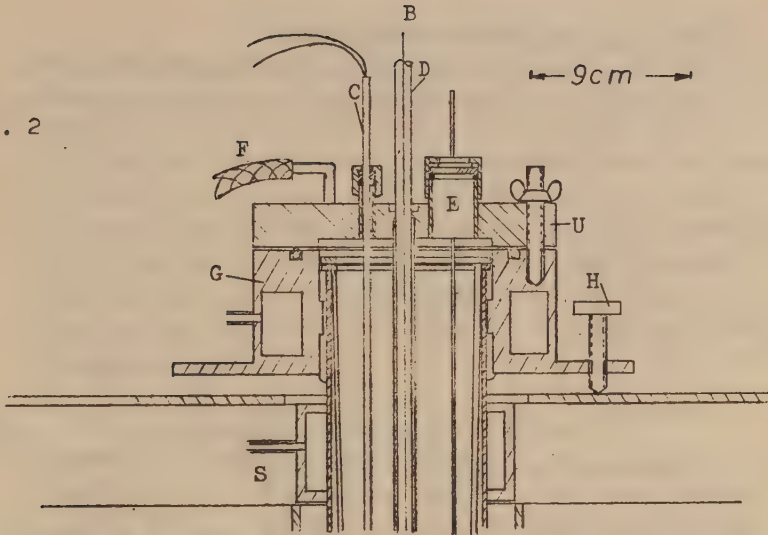
Abb. 1

Detailbeschreibung der Apparatur

Der Ofen

Der Ofen hat die äußere Form eines Zylinders ($\varnothing$ 500 mm, h 700 mm), dessen Kernstück ein mit Widerstandsdraht $R = 35 \text{ Ohm}$) umwickeltes, vertikal stehendes Pythagoras-Pohr ($\varnothing$ 95 mm, h 700 mm) bildet. Als Isoliermaterial dient Steinwolle.

Abb. 2



- A Pyknometer
- B Pyknometer-Aufhängedraht
- C Thermoelement
- D Pyknometer-Eintauchrohr
- F Sehschlitz
- F Schutzgaszufuhr und Anschluß an die Vakuumrumpfe
- G Kühlflansch
- H Justierschraube

- K Rührer
- L Probe
- N Steinwolle
- M Ofenrohr mit Heizwicklung
- O Wrmeausgleichstiegel
- P Schutztiegel
- Q Quarztiegel
- R Edelstahlrohr
- S Vorkhlmantel
- U Messingplatte

I.3.3. Regelung der Ofentemperatur

Zur Erreichung einer konstanten Ofentemperatur benutzen wir einen Regler nach folgendem Schaltbild:

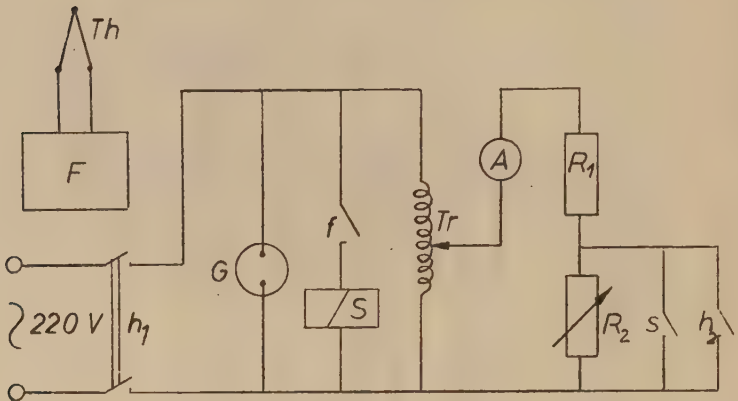


Abb. 3

h_1, h_2 Handschalter; s, f Schalter; G Glühlampe;
Tr Regeltransformator; A Amperemeter; R_1 Ofen;
 R_2 Vorschaltwiderstand; S Relais; F Fallbügelregler;
Th Thermoelement

I.3.4. Schutztiegel und Einbauten (Abb. 2)

Um den Ofen herum befindet sich ein Dexion-Gestell (G Abb. 1), dessen Oberteil durch eine 10 mm starke, mit einem Loch versehene Aluminium-Platte abgedeckt ist. Durch das Loch der Platte führt ein unten verschlossenes V2A-Stahlrohr ($\varnothing 89$ mm, h 650 mm) in den Ofen hinein. Der obere Teil des Stahlrohres ist mit einem Kühlflansch vakuumdicht verbunden, der justier-

bar auf der Aluminium-Platte aufliegt (H) und gegen Verrutschen gesichert ist. Zwischen Ofen und Platte befindet sich ein Vorkühlmantel (S), damit die Dichtungsmasse (Silikonkautschuk) zwischen dem Kühlflansch (G) und dem Rohr (R) thermisch nicht zu stark belastet wird. In das Rohr können zwei ineinanderpassende Stahlziegel eingehängt werden. Der äußere (O) (ϕ_g 70 mm, ϕ_i 60 mm, h 120 mm) dient zum Wärmeausgleich, der innere (P) enthält seinerseits einen Quarztiegel (Q) (ϕ 50 mm, h 75 mm) mit der zu untersuchenden Probe (L).

I.3.5. Die Pyknometer-Eintauchvorrichtung

Auf dem Flansch (G) ruht horizontal eine runde Messingplatte (U und Abb. 4), die durch drei Schrauben am Flansch befestigt wird. Diese Platte besitzt zwei durchgehende Bohrungen (E) zur Beleuchtung und Beobachtung des Meßvorganges, drei Bohrungen (C Abb.4) zur Durchführung von einem Thermoelement und zwei Rührern und ein weiteres für den Anschluß an die Vakuumpumpe oder das Schutzgas. Die zentrale Bohrung (D Abb. 4) nimmt das Pyknometer-Eintauchrohr (D Abb.2) beweglich auf. Um diesem Rohr eine saubere Führung zu geben, befindet sich an der Unterseite der Platte ein 200 mm langes Führungsrohr (g Abb. 4) aus Edelstahl, das lotrecht in die Platte eingepreßt ist. Die Pyknometer-Eintauchvorrichtung besteht aus einem V2A-Stahlrohr (ϕ_g 8 mm, ϕ_i 6 mm, h 550 mm), welches man senkrecht durch die Platte bewegen kann. Am oberen Ende des Rohres ist ein hohler, zweiteiliger Messingzylinder befestigt, dessen oberes Teil die Verbindung zur Waage ermöglicht (V Abb. 1) und außerdem eine Feststellschraube (A Abb. 5) besitzt, die in den Hohlraum hineinragt. Die untere Seite des Eintauchrohres ist stufenförmig abgeschliffen.

Abb. 4

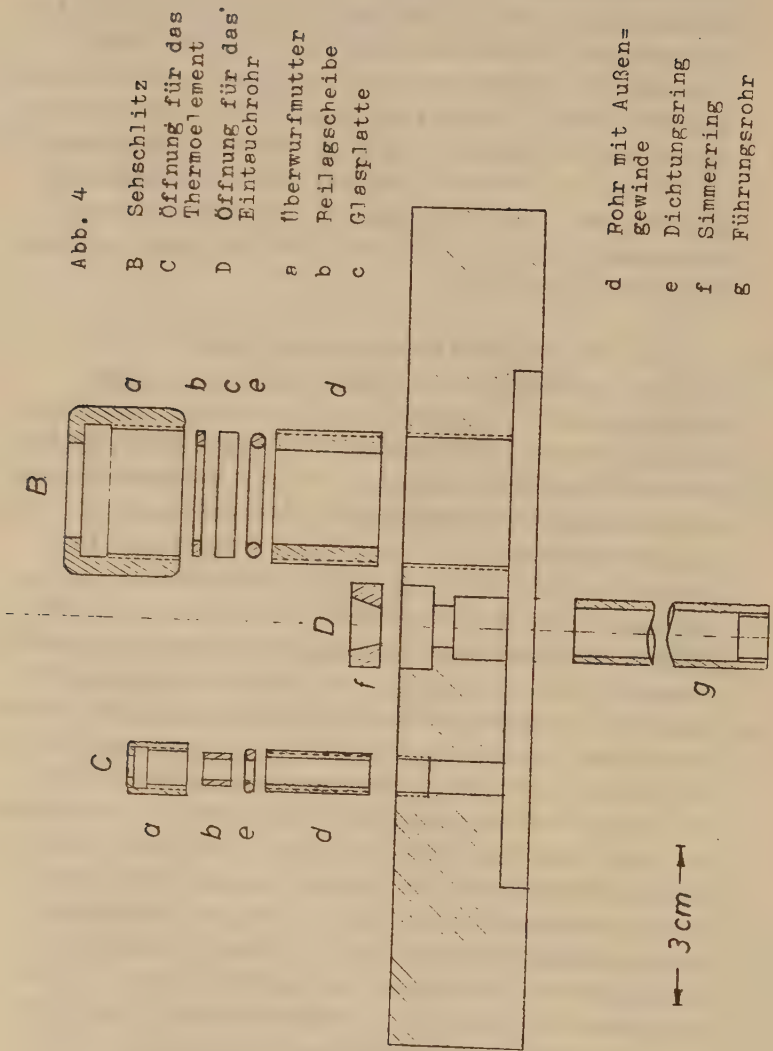


Abb. 5

V Gewinde zum Verschrauben der Eintauchvorrichtung mit der Waageplattform

G Dreht zur Waage

A Feststellschraube

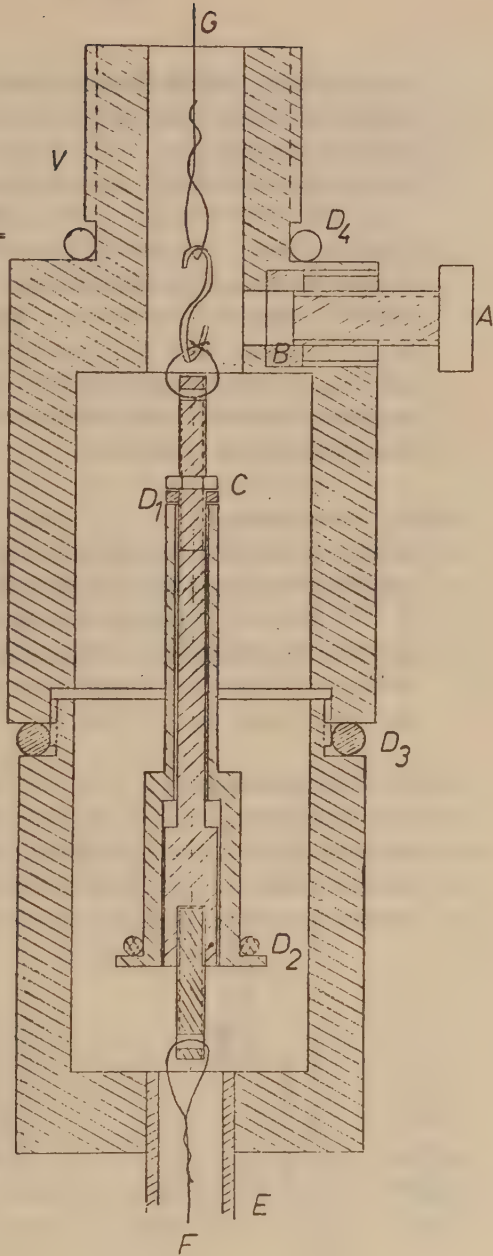
F Simmerring

$D_1 - D_4$ Dichtungsringe

F Eintauchrohr

F Aufhängedreht für das Pyknometer

← 2 cm →



Das Hineinrutschen des Rohres beim Evakuieren des Innenraumes kann man durch Festziehen einer Klemmschelle vermeiden.

In dem Rohr befindet sich ein 0.3 mm starker hochtemperaturbeständiger Draht, der an einem Drahtstrammer (Abb. 5) aus Duralabefestigt ist. Der Strammer, der gleichzeitig als Dichtung dient, befindet sich im Hohlraum des zweiteiligen Messingzylinders, kann dort mittels einer Feststellschraube (A Abb. 5) arretiert und nach Bedarf mit der Waage verbunden werden. Am unteren Ende des Drahtes wird das Pyknometer angehängt.

I.3.6. Die Waage

Etwa 500 mm über dem Eintauchrohr befindet sich schwenkbar angeordnet eine Analysenwaage (Mettler H 15). Um sie herum ist ein gasdichtes Plexiglasgehäuse angebracht, so daß die gesamte Apparatur einschließlich der Waage evakuiert und mit Schutzgas beschickt werden kann.

I.3.7. Die Pyknometer

Als Pyknometer wurden im wesentlichen die gleichen wie die von Schulz und Wittig (2) entwickelten und beschriebenen verwendet. Nur die Auflagefläche (F) wurde einseitig abgeschliffen (f Abb. 6), so daß

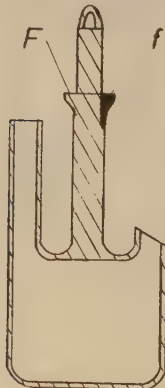


Abb. 6

F Auflagefläche

f abgeschliffener Teil

bei einer entsprechenden Gestaltung des Eintauchrohres eine Rotation des Pyknometers um die vertikale Achse ausgeschlossen werden konnte. Der mittlere Fehler der Einzelmessung blieb aber durch diese Änderung unverändert.

Die Pyknometer sind aus Quarzglas, haben eine Masse von 12 - 15 g und umschliessen ein Volumen von 11 - 13 ccm. Die Öffnungen haben einen Radius von etwa 2 mm.

Wir hätten bei Verwendung einer anderen Analysenwaage die Pyknometer durchaus erheblich größer gestalten können. Der Metallbedarf wäre dann erheblich gestiegen und mit ihm auch der Kostenaufwand. Die Öffnungen der Pyknometer dagegen mußten so groß sein, weil sonst das Ausgiessen des flüssigen Metalls unmöglich wird. Da aber die Herstellung solcher Pyknometer recht kostspielig und der Zeitaufwand für die Eichung beträchtlich sind, kann man auf die Wiederverwendung der Pyknometer nicht verzichten.

I.3.8. Die Rührer

Als Rührer und zum Untertauchen der Oxidschichten auf der Oberfläche des Metalls dienen zwei Edelstahlstangen ($\varnothing$ 2.5 mm), an deren Ende ein rundes Thermaxblech ($\varnothing$ 43 mm, h 2 mm) exzentrisch angeschweißt ist. Das in die Schmelze eintauchende Ende der Rührer ist mit Aluminiumoxid flammgespritzt.

I.3.9. Die Thermoelemente

Zur Messung der Temperatur der Schmelze dient ein NiCr-Ni-Thermoelement, dessen Meßstelle sich in einem Pythagoras-Röhrchen ($\varnothing$ 4 mm, h 670 mm) befindet. Als Kaltstelle dient ein Eis-Wasser-Gemisch. Gewöhnlich wird die Thermospannung mit Hilfe einer Kompensationsschaltung (Abb. 7) gemessen, wobei ein emp-

findliches Spiegelgalvanometer als Nullinstrument dient. Soll eine rasche zeitliche Änderung der Thermospannung erfaßt werden, so wird ein Röhrenvoltmeter als Meßinstrument eingesetzt.

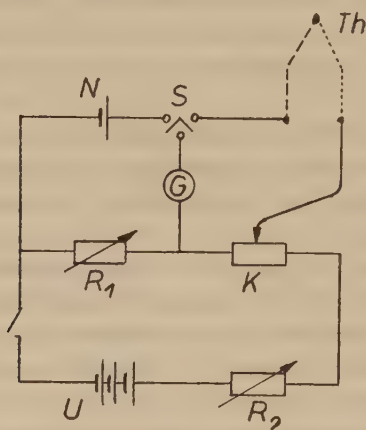


Abb. 7

U Batterie, R_2 veränderlicher Widerstand, R_1 veränderlicher Widerstand zur Korrektur der Temperaturabhängigkeit der Spannung des Normalelementes, K Diesselhorst-kompensator, G Spiegelgalvanometer, N Normalelement, Th Thermoelement, S Schalter

Mit dem oben beschriebenen Thermoelement mißt man jedoch in der Schmelze bei 385°C ein Temperaturgefälle von 14°C auf einer Höhe von 4 cm (Abb. 8, Kurve a). Die Unsicherheit der Temperaturbestimmung ist somit um eine ganze Größenordnung zu groß. Heftiges Rühren der Probe hat keinen Einfluß auf den axialen Temperaturgradienten.

Es liegt daher nahe, daß Wärmeübergänge zu den kälteren Zonen der Apparatur über das Thermoelement Fehlmessungen der Temperatur in der Schmelze verursachen. Diese Wärmeübergänge konnten wir mit einem neu angefertigten Thermoelement, bei dem sich die Meßschweißstelle nicht in einem Pythagoras-Röhrchen befindet, sondern dessen ganzes untere Ende mit Aluminiumoxid flammgespritzt ist, ausschalten. Das flammgespritzte Thermoelement zeigt eine einheitliche Temperatur in der Schmelze an (Abb. 8, Kurve b).

Zur Eichung der Thermoelemente vergleicht man ihre Thermospannung bei mehreren Temperaturen mit der geprüften Thermospannung eines Pt-PtRh -Thermoelementes. Aus der Eichkurve des Pt-PtRh -Thermoelementes erhält man die Werte für die Temperatur auf $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ genau. Die Eichkurve für das während der Messung verwendete Ni-CrNi -Thermoelement im in Frage kommenden Temperaturbereich ergibt sich, wenn man die so ermittelte Temperatur gegen die Thermospannung des Ni-CrNi -Thermoelementes aufträgt.

Abb. 8 (umseitig) gibt den Temperatur-Gradienten in und oberhalb der Schmelze wieder: a) mit einem gewöhnlichen Thermoelement, das axiale Wärmeübergänge erlaubt, gemessene Temperatur; b) mit einem Thermoelement gemessene Temperatur, wobei axiale Wärmeübergänge weitgehend vermieden werden.

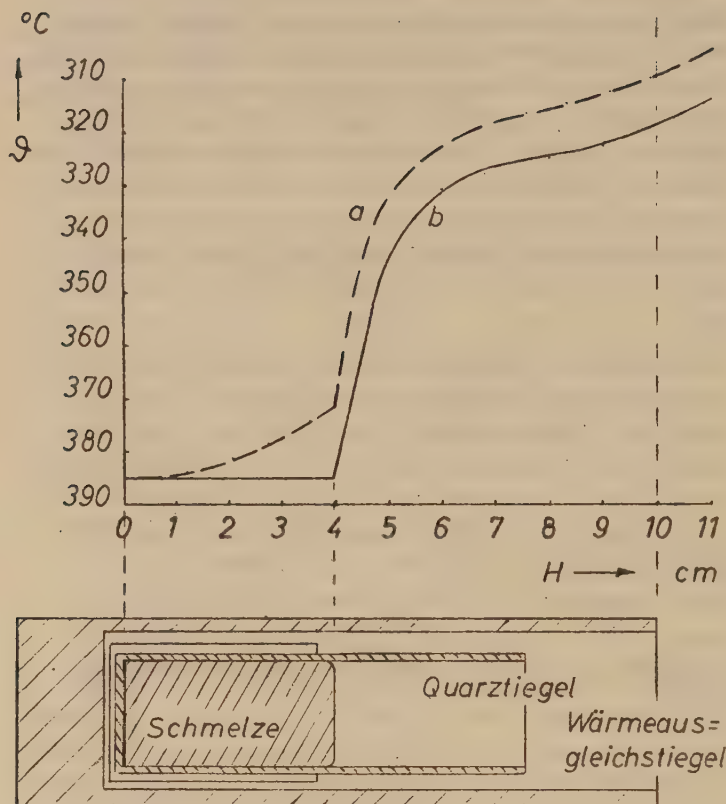


Abb. 8

Die Schutzgasanlage

Als Schutzgas (siehe Abb. 9) verwendeten wir Schweiß-Argon (A) der Fa. Linde, das an PIS-Kontakten (aktiviertes Cu, C) bei 80 °C teilweise von Sauerstoff befreit wird. Zur Entfernung des Wassers strömte das Gas nacheinander durch Calciumchlorid- (E), Kaliumhydroxid- (F) und Phosphorpentoxid-Trockentürme (G). Von hier aus gelangt es in einen Vorratsbehälter (J), der etwa 20 lit faßt. Anschließend mußte das Gas eine mit einem (flüssigen) Na-K -Eutektikum gefüllte

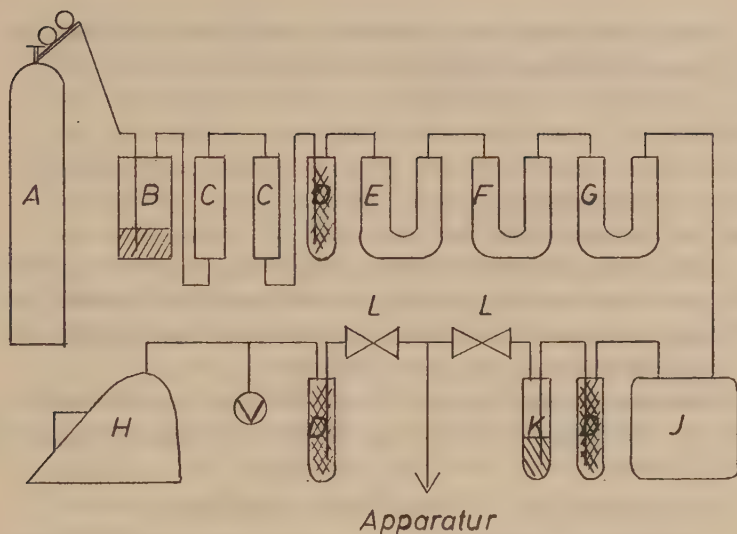


Abb. 9

A Argon-Druckflasche, B Blasen-zähler, C RTS-Kontakte
 D Waschflasche mit Glaswolle, CaCl_2 -Trockenturm,
 F KOH-Trockenturm, G P_2O_5 -Trockenturm, J Vorrats-
 behälter für Schutzgas, K Waschflasche mit Na-K -
 Eutektikum, V Vakuummeter, H Vakuumpumpe, L Hahn

Waschflasche (K) passieren. Hinter der Waschflasche befindet sich der Anschluß zur Apparatur. Die Qualität des Schutzgases entsprach nicht ganz unseren Erwartungen. Alle Metalle wurden bei Versuchstemperatur an der Oberfläche geringfügig oxidiert. Da die Apparatur häufig im heißen Zustand geöffnet werden muß, hielten wir es für zwecklos, einen Getter in der Apparatur unterzubringen. Der Aufbau einer Schutzgas-Umwölzanlage ist äußerst aufwendig (4;5).

Zum Evakuieren der Apparatur benutzen wir eine rotierende Ölluftpumpe der Fa. Leybold.

I.4. Der Meßvorgang

I.4.1. Vorbereitung der Proben

Die reinen Metalle werden in einem Supremax-Glasrohr unter Vakuum kurz zum Schmelzen gebracht. Nach dem Erstarren im Vakuum wird der Regulus mechanisch von groben Verunreinigungen befreit.

Umschmelzen an der Luft und gleiche anschließende Behandlung führt nicht zu einer meßbaren Änderung der Dichte.

I.4.2. Justierung der Pyknometer-Aufhängung

Zuerst wird das Pyknometer mit einem Haken am Wägedraht befestigt. Nun zieht man den Drahtstrammer aus dem Messingzylinder (Abb. 5) heraus, bis der Dichtungsring (D_2) innen fest am Oberteil des Messingzylinders anliegt; jetzt wird die Feststellschraube (A) angezogen. Sitzt das Pyknometer jetzt noch locker, so wird die Mutter des Strammers (C) nachgezogen, bis das Pyknometer fest am Rohr ansitzt. Kurz vor der Messung muß der Wägedraht wegen seiner thermischen Ausdehnung erneut gestrafft werden.

I.4.3. Einbauten

Jetzt werden die Rührer und das Thermoelement eingebaut und der Anschluß an das Schutzgas bzw. die Vakuumpumpe hergestellt. Sofort nach dem Einsetzen der Probe mitsamt dem Wärmeausgleichsbecher in den aufgeheizten Schutztiegel wird die Apparatur durch den Deckel verschlossen und 15 min bis zum Enddruck von 0.8 - 0.5 Torr evakuiert. Mittels einer Flüssigkeitslibelle wird auf lotrechten Sitz des Eintauchrohres geachtet.

Anschließend kann das Schutzgas einströmen. Nach dem Schmelzen der Metalle wird 5 min kräftig gerührt und der Temperaturgang in der Schmelze verfolgt. Hat die Schmelze - nach etwa zwei Stunden - die Versuchstemperatur erreicht, wird die Apparatur erneut evakuiert. Nach kurzem Rühren werden der zweite Rührer und das Pyknometer in die Schmelze eingetaucht, und zwar bei allen Versuchen in derselben Weise. Der zweite Rührer hat die Aufgabe, die Oxidschicht auf der Oberfläche des Metalls vom Pyknometer fernzuhalten. Ist das Pyknometer vollgelaufen, wird die Apparatur mit Schutzgas beschickt, wobei je nach Metall Anlauffarben an der Oberfläche des Metalls beobachtet werden. Nun wird die Temperatur gemessen. Ist Normaldruck erreicht, zieht man das Pyknometer langsam aus der Schmelze.

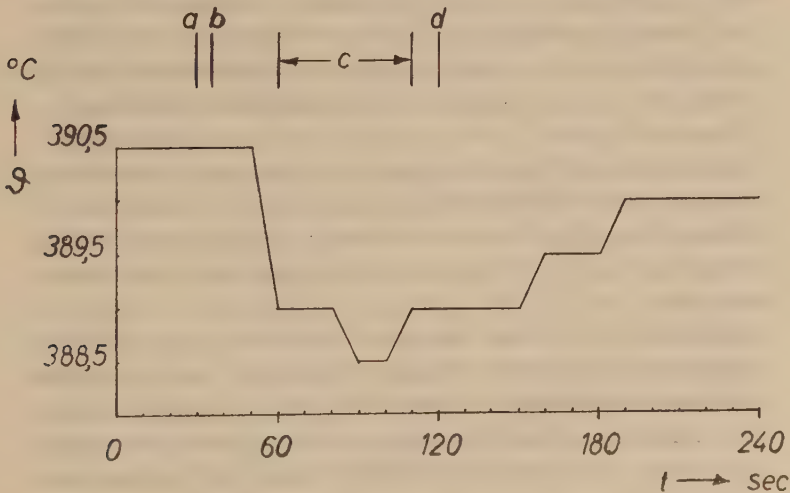


Abb. 10

Abb. 10 gibt den Temperaturverlauf der Schmelze während einer Messung wieder: Zum Zeitpunkt t_a wurde der zweite Rührer, bei t_b das Pyknometer eingetaucht. Im Intervall Δt_c liegt der Zeitpunkt für die Temperaturbestimmung bei allen Versuchen. Zum Zeitpunkt t_d wurde das Pyknometer aus der Schmelze gezogen.

Ein dünner Oxidfilm bleibt leider immer außen am Pyknometer haften und verhindert so mehr oder weniger das völlige Abfließen des Metalls von der Außenwand des Pyknometers. Wahrscheinlich wird durch den Oxidfilm auch der Trennvorgang: Metall im Pyknometer/ Metall im Tiegel beeinträchtigt.

Nun wird die Eintauchvorrichtung weiter hochgezogen, bis man den Strammer an dem von der Waage kommenden Verbindungsdraht befestigen kann. Der Messingzylinder wird mit dem heb- und senkbaren Verbindungsstück der Waageplattform (V Abb. 1) luftdicht verschraubt, und die Feststellschraube (A) für die Pyknometer-Aufhängung wird gelöst. Durch Anheben des Eintauchrohres gelangt der Drahtstrammer ganz in den Hohlraum des Messingzylinders, ohne diesen zu berühren (Abb. 5). Nach Entarretieren der Waage kann das gefüllte Pyknometer samt Aufhängung gewogen werden. Wegen der Wärmeströmung beträgt die Ablesegenauigkeit an der Waage 0.01 g bei einem ungefähren Gewicht der Probe von 70 g.

Anschließend trennt man die Eintauchvorrichtung von der Waage. Von jetzt ab verzichten wir auf eine reine Schutzgas-Atmosphäre, denn auch bei Luftzufuhr kann man innerhalb einer halben Stunde bei weiteren Wägungen keine im Bereich der Meßgenauigkeit liegende Zunahme des Gewichtes der Probe feststellen.

Mit Hilfe eines Gegengewichtes hebt man den Deckel

erschütterungsfrei ab, faßt das Pyknometer mit einer mit Asbest-Schnur umwickelten Tiegelzange und gießt das Metall soweit wie möglich in einen bereitstehenden Aluminiumbecher. Dabei ist besonders darauf zu achten, daß kein außen am Pyknometer haftendes Metall in den Aluminium-Tiegel gelangt. Der entstandene Regulus wird gewogen. Nach Abkühlen des Pyknometers wird dieses vorsichtig an beiden Seiten verstopft und in ein Säurebad gehalten, und zwar so, daß weder Säure noch Dämpfe in das Pyknometer eindringen können. Nach Auflösen des außen am Pyknometer haftenden Metalls und Metalloxides (50 - 1000 mg) und anschließendem Trocknen wird das Pyknometer gewogen. Der Auflösungsprozeß ist zum Teil langwierig, weil bei eigentlich angemessener Temperatur und Art des Säurebades die Gummistopfen stark angegriffen würden. Wenn ohne klare Ursache die Gewichtssumme: Metall im Pyknometer plus Metall außen am Pyknometer nicht mit der Primärmessung übereinstimmt, wird die Messung insgesamt verworfen. Ohne genaue Kontrolle ist es sonst schwierig, die Menge des außen am Pyknometer haftenden Metalls genau zu bestimmen.

Im Anschluß an die erste Messung wird aus Ersparnisgründen eine zweite Messung mit der noch im Tiegel befindlichen Metallprobe und einem neuen Pyknometer ausgeführt. Die Probe ist inzwischen etwa 10 min mit der Luft in Berührung gekommen; die diesmal recht starke Oxidschicht kann aber wieder mit einem neu eingegebenen Rührer beseitigt werden. Bevorzugte Oxydation einer Komponente konnte nicht nachgewiesen werden, da die Ergebnisse der ersten und zweiten Messung statistisch um einen Mittelwert streuten.

I.5. Eichung der Pyknometer

Die Eichung der Pyknometer erfolgt wie oben beschrieben mit Quecksilber (Suprapur, Fa. Merck) bei Raumtemperatur. Dabei hat das Pyknometer beim Eintauchen in das Metall dieselbe Stellung wie bei den eigentlichen Messungen. Ein Unterschied zur Messung anderer Metalle besteht darin, daß das gefüllte Pyknometer aus der Apparatur herausgenommen und auf einer Analysenwaage (Mettler H 10 T) mit erweitertem Meßbereich abgewogen werden muß. Außerdem spielt bei der Eichung mit Quecksilber die Luftoxydation des Metalls keine Rolle. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt geeichten Quecksilber-Thermometer mit $1/10^{\circ}\text{C}$ -Einteilung. Die Ergebnisse der Eichmessungen sind in Tab. 1 - 3 widergegeben.

Tab. 1; Pyknometer 2; Eigengewicht 14.2152 g

$$\vartheta = 23.3 \pm 0,1^{\circ}\text{C} ; d_{\text{Hg}} = 13.5377 \text{ (g/ccm) (55)}$$

$m_{\text{Hg}} \text{ (g)}$	$\Delta \cdot 10^4$
169.6229	451
169.6314	536
169.5984	206
169.5357	- 421
169.5917	139
169.5479	- 299
169.5225	- 553
169.5745	- 33
169.6006	228
169.5521	- 257

$$\bar{m}_{\text{Hg}} = 169.5778 \text{ g} \quad \varepsilon = 0.037 \text{ g} \hat{=} 0.022 \%$$

$$\underline{V_2 = 12,5263 \pm 0.0025 \text{ (ccm)}}$$

Tab. 2; Pyknometer 3; Eigengewicht 12.6032 g

$$\vartheta = 23,3 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}; \quad d_{\text{Hg}} = 13.5377 \text{ (g/ccm)}$$

m_{Hg}	$\Delta \cdot 10^4$
154.1134	831
153.9609	- 694
153.9976	- 327
154.0172	- 131
154.0874	571
154.0806	503
154.0562	259
154.1157	854
153.8868	- 1435
154.0103	- 200
154.0072	- 231

$$\bar{m}_{\text{Hg}} = 154.0303 \text{ g} \quad \epsilon = 0.0730 \text{ g} \quad \hat{=} 0.047 \%$$

$$\underline{V_3 = 11,3778 \pm 0.0056 \text{ (ccm)}}$$

Tab. 3; Pyknometer 4; Eigengewicht 13.8324 g

$$\vartheta = 23,3 \pm 0,1 \text{ }^{\circ}\text{C}; \quad d_{\text{Hg}} = 13.5377 \text{ (g/ccm)}$$

m_{Hg}	$\Delta \cdot 10^4$
158.0362	- 338
158.0801	101
158.1028	328
158.1089	398
158.0754	54
158.0130	- 570
158.0025	- 675
158.0845	145
158.1050	350
158.0875	175
158.0749	49

$$\bar{m}_{\text{Hg}} = 158.0700 \text{ g} \quad \epsilon = 0.0370 \text{ g} \quad \hat{=} 0.023 \%$$

$$\underline{V_4 = 11.6762 \pm 0.0023 \text{ (ccm)}}$$

I.6. Fehlerbetrachtung

Gerade im Bereich der Dichtemessungen ist es wesentlich zu unterscheiden zwischen den Ursachen von zufälligen und systematischen Fehlern. In dem Augenblick, wo sich die Streuungen der experimentellen Ergebnisse als tragbar erweisen, muß man das Hauptaugenmerk auf die eventuellen systematischen Fehler richten.

Für unsere Messungen ist klar, daß ein immer in derselben Größe auftretender systematischer Fehler in der Dichtebestimmung von zweitrangiger Bedeutung ist, da sich das uns interessierende Mischungsvolumen als Differenz zweier Größen ergibt, die immer mit demselben Fehler behaftet sind. Hat dagegen der systematische Fehler einen zeit- oder konzentrationsabhängigen Gang, geht er direkt in das Mischungsvolumen ein, ohne sich zugleich in den Streuungen bemerkbar zu machen.

I.6.1. Wägefehler

Um Wägefehler zu vermeiden, wurden die verwendeten Waagen in regelmäßigen Abständen mit geeichten, dem entsprechenden Gewichtsbereich angepaßten Gewichten überprüft. Hierbei ergaben sich Differenzen von maximal 0.003 g, was für unsere Messungen völlig bedeutungslos war.

I.6.2. Dejustierung des Pyknometers

Eine Dejustierung des Pyknometers während des Herausziehens aus der Schmelze kann erhebliche Fehler verursachen. Die Änderung des Pyknometervolumens ΔV hängt mit dem Kippwinkel φ wie folgt zusammen:

$$\Delta V(\varphi) = \pm 2R\pi r^2 \tan \varphi \quad \text{für } \varphi < 3^\circ.$$

Vergleiche Abb. 11.

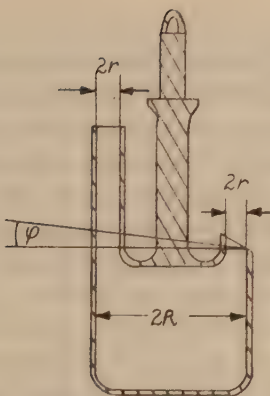


Abb. 11

φ Kippwinkel

$r = 2 \text{ mm}$

$R = 28 \text{ mm}$

$V \approx 10^4 \text{ cmm}$

Man muß folgende Gründe für die Dejustierung unterscheiden:

I.6.2. Dejustierung durch Kippen der Apparatur

In diesem Fall ist der Kippwinkel begrenzt, weil sonst der Aufhängedraht für das Pyknometer das Eintauchrohr ($\phi_1 6 \text{ mm}$, $h 550 \text{ mm}$) berührte. Diesen Fall erkennt man sofort an dem fehlenden Einschwingvorgang bei der Gewichtsmessung und an völlig unreproduzierbaren Gewichtsanzeigen der Waage.

Der Kippwinkel beträgt daher maximal 40° . Hieraus ergibt sich ein relativer Fehler für die Dichtebestimmung von 0.04% .

I.6.2.1. Dejustierung durch schiefen Anschliff am Pyknometer

Ein Schiefhängen des Pyknometers aus diesem Grunde kommt bei der Messung wie bei der Eichung gleichermaßen zur Geltung. Sichtbare Verformungen dieses massiven Teiles des Pyknometers (F Abb. 6) nach der Eichung wurden nicht beobachtet.

I.6.2.2. Dejustierung durch nicht-rechteckig abgeschnittenes Rohrende oder durch Verziehen des Rohres

In diesem Fall gilt dasselbe wie im vorigen Abschnitt.

Nicht vermeiden und kontrollieren kann man dagegen das Verkanten des Pyknometers durch Korrosion des Rohrendes. Hier kann ein Fehler auftreten, wenn das Pyknometer bei der Messung in eine andere Lage als bei der Eichung gezwungen wird. Ändert sich der Einfluß der Unebenheiten am Rohrende ständig beliebig, so sollte der dadurch bedingte Fehler in den mittleren Fehler der Einzelmessung eingehen. Findet eine stetige Änderung des Aufhängewinkels mit der Zeit statt, so gibt das Anlaß zu einem systematischen Fehler. Dieser Fall scheint aber dadurch ausgeschlossen, daß die Legierungen in beliebiger zeitlicher Reihenfolge vermessen wurden. Dasselbe gilt, wenn sich das Eintauchrohr im Laufe der Zeit verzieht.

I.6.2.3. Dejustierung durch zufälliges Verkanten des Pyknometers

Ist der Wägedraht nicht straff gespannt, kann sich das Pyknometer wegen seines großen Auftriebes in der Schmelze beliebig verkanten. Aus diesem Grunde wird der Wägedraht kurz vor dem Herausziehen des Pyknometers aus der Schmelze nachgespannt, da sich dieser durch den Einfluß der Wärme im Laufe der Zeit ausdehnt. Nur bei ungleicher Versuchsdurchführung bei der Eichung und der Messung könnte hier die Quelle eines systematischen Fehlers liegen.

I.6.3. Temperaturbestimmung

Da die Dichte eine Funktion der Temperatur ist, spielt die Genauigkeit der Temperaturmessung ebenfalls eine Rolle. Sieht man von der Volumenänderung des Pyknometers durch geringe Temperaturschwankungen ab, so gilt für den Einfluß der Temperatur auf die Dichte der flüssigen Legierung d_{12} mit den Komponenten 1 und 2 (d_1 und d_2) näherungsweise :

$$\frac{dd_{12}}{dt} \approx x_1 \frac{dd_1}{dt} + x_2 \frac{dd_2}{dt} \approx -1.3 \cdot 10^{-3} \text{ (ccm/GrdMol)}$$

Eine Änderung der Temperatur von 10°C ruft eine Änderung der Dichte von etwa 0.1 % hervor. Es reicht offensichtlich, die Temperatur auf 2°C genau zu kennen, um unterhalb des methodisch bedingten mittleren Fehlers zu bleiben. Ein konstanter absoluter Fehler bei der Temperaturbestimmung hat allerdings nur geringen Einfluß auf das Mischungsvolumen, da sich dieses erfahrungsgemäß nur geringfügig mit der Temperatur ändert.

I.6.4. Die Metalle

Der Gasgehalt und somit die Dichte der Metalle in Abhängigkeit dieses Gasgehaltes sind leider unbekannt. Massenspektroskopische Untersuchungen derart sind sehr aufwendig und werden nur selten durchgeführt (6). Die Metalloxidbildung (Wismut und Wismut-reiche Legierungen werden bei der Versuchstemperatur erheblich schneller als Blei oder Blei-reiche Legierungen oxidiert) stellt eine weitere Fehlerquelle dar, deren Einfluß sich nur schwer abschätzen läßt. Fehler, die durch das Eindringen des spezifisch leichteren Metalloxides in das Pyknometer hervorgerufen werden, sind vermutlich sehr klein, da zum Zeitpunkt des Eintauchens des Pyknometers die Oberfläche des Metalls spiegelblank ist. Das Hängenbleiben des Oxidfilms beim Herausziehen des Pyknometers stört zwar die Ausführung der Messung, aber nicht so sehr ihre Genauigkeit. Unüberschaubarer sind aber die Verhältnisse beim Trennvorgang: Metall im Pyknometer/ Metall im Tiegel beim Herausziehen, wenn eine Oxidschicht vorhanden ist. Die Form des Meniskus im Einlaufstutzen bei Vorhandensein einer hauchdünnen Oxidschicht ist zweifellos eine andere als bei blankem Metall (Abb. 12), doch läßt sich dieser Effekt mit unserer Apparatur visuell nicht abschätzen.

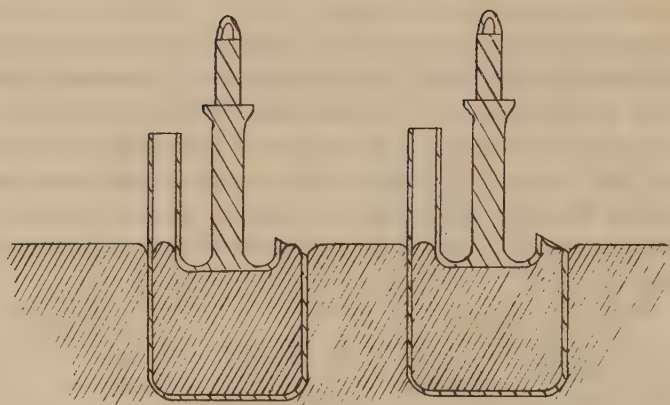


Abb. 12

Die ungefähre Form der Oberflächen in den Stützen des Pyknometers. Links: reines Quecksilber, die Menisken sind konvex; rechts: an der Oberfläche leicht oxidierte Probe bei 385 °C. Die Oberfläche im linken Stützen bleibt während des Versuchs konvex; der Meniskus im Einfüllstutzen erscheint dagegen immer konkav.

Es ist leider nicht völlig sicher, ob die Menisken im Pyknometer bei verschiedenen Metallen immer gleich hoch stehen. Hier kann ein Absolutfehler durch die Eichung entstehen. Der für alle Messungen gleiche Eichfehler ist nur von geringer Bedeutung. Ein durch die voneinander abweichenden Oberflächeneigenschaften der reinen Metalle verursachter konzentrationsabhängiger Fehler dagegen könnte das Mischungsvolumen mehr oder weniger stark verfälschen. Um einen Überblick über die Größe einer derartigen Störung zu erhalten, haben wir unsere Randwerte mit den nach unserer Mei-

nung zuverlässigsten Literaturwerten verglichen und eine entsprechende Korrektur an unseren Meßergebnissen vorgenommen. Dabei zeigt sich, daß unser Wert für Blei gut mit dem Nückerschen Literaturwert übereinstimmt, während der Wert für Wismut im Molvolumen etwa 0.3 % zu niedrig erscheint. Wir führten die Auswertung der Messung mit einer entsprechenden Korrektur durch. Dabei ergab sich aber keine wesentliche Änderung im Verlauf des Mischungsvolumens.

Die Gewichtskonstanz von Proben in der geöffneten Apparatur deutet darauf hin, daß Oxydation vor und bei dem Wägen auf die Meßgenauigkeit ohne Einfluß ist; das selbe gilt in bezug auf die bevorzugte Verdampfung oder Oxydation einer Komponente.

Ein Herausspritzen des Metalls aus dem Pyknometer vor der Wägung durch mechanische Erschütterung ist nach den Erfahrungen mit Quecksilber nicht zu erwarten und könnte außerdem beobachtet werden. Nicht vollständige Füllung der Pyknometer wegen vorhandener Gasblasen wird durch die Arbeitstechnik weitgehend vermieden. Verzichtet man auf das Evakuieren beim Eintauchen, stellen sich erfahrungsgemäß systematische Fehler in der Größenordnung von 0.3 % ein, wobei die Streuung der Messungen mitunter erheblich geringer ist, weil dieser Vorgang teilweise reproduzierbar ist. Nicht selten stellen dann sogar sogenannte "Ausreißer" den wahren Wert der Messung dar.

Irgendwelche Veränderungen an den Pyknometern während der Meßreihe wurden nicht festgestellt. Die Pyknometer wurden erst während der laufenden Messung geeicht.

I.7. Die verwendeten Metalle

Wismut, chemisch rein, Stücke (Fa. Fiedel de Haen AG, Hannover); keine weiteren Angaben. $M = 208.98$

Blei, zur Analyse, Folie (Fa. Merck, Darmstadt), M = 207.19

Analyse:	Ag (max.)	0.001 %
	Bi "	0.005 %
	Sn "	0.001 %
	Cu "	0.002 %
	Fe "	0.001 %
	Sb "	0.01 %
	As "	0.01 %

Quecksilber, Suprapur (Fa. Merck, Darmstadt), keine weiteren Angaben

II. Auswertung der Meßergebnisse unter Einbeziehung weiterer thermochemischer Daten

II.1. Mittlere molare Größen, Mischungs- und Excess-Funktionen

Dividiert man die extensive Größe Y einer Mischung durch die Gesamtmolzahl $n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$, so erhält man die mittlere molare Größe $\bar{y} = Y/n$.

Eine thermodynamische Mischungsgröße ist definiert als die Differenz der mittleren molaren Größe $\bar{y}(x)$ und der Funktion für das additive Verhalten $\bar{y}^{\text{add}}(x)$:

$$\bar{y}^{\text{M}} = \bar{y} - \bar{y}^{\text{add}} \quad \text{mit} \quad \bar{y}^{\text{add}} = \bar{y}_1^0 + (\bar{y}_2^0 - \bar{y}_1^0) x_2$$

für binäre Systeme. $\bar{y}_i^0$ ist der Wert für die reine Komponente i.

Zieht man von der Mischungsgröße $\bar{y}^{\text{M}}$ noch den Wert für die ideale Mischungsgröße $\bar{y}^{\text{M,id}}$ ab, erhält man die Zusatz- oder Excessgröße $\bar{y}^{\text{E}}$:

$$\bar{y}^{\text{E}} = \bar{y}^{\text{M}} - \bar{y}^{\text{M,id}}$$

Das kommt allerdings nur in Frage, wenn die betreffende Größe $\bar{y}$ die Entropie enthält:

$$\text{a) } \bar{y}^{\text{M,id}} = \bar{s}^{\text{M,id}} = -R \sum x_i \ln x_i$$

$$\text{b) } \bar{y}^{\text{M,id}} = \bar{g}^{\text{M,id}} = \bar{h}^{\text{M,id}} - T \bar{s}^{\text{M,id}} = RT \sum x_i \ln x_i$$

$$c) \gamma^{M, id} = h^{M, id} = 0$$

Für alle anderen Größen (Mischungsvolumen, Mischungsenthalpie) ist der Wert für die ideale Mischungsfunktion gleich Null, und Mischungs- und Excessfunktion sind identisch.

II.2. Formfunktionen

Alle Mischungs- und Excessgrößen durchlaufen per definitionem bei den Randwerten, d.h. bei $x = 0$ und $x = 1$ zwei Nullstellen. Da diese für ein bestimmtes System untypisch sind, verwenden wir häufig neben den Zusatzgrößen auch deren Formfunktionen (14) X^Y , die wie folgt definiert sind:

$$X^Y(x_2) = \frac{y^E}{x_2(1-x_2)}$$

II.3. Die partiellen Größen

Für die partiellen Größen gilt allgemein der Zusammenhang :

$$y_i(x_j) = y - \sum_j (a_j - \delta_{ij}) \left(\frac{\partial v}{\partial x_j} \right)_{k \neq a, j}$$

wobei a der Index des abhängigen Molenbruchs und δ_{ij} das Kronecker-Symbol darstellen ($\delta_{ij} = 1, i=j; \delta_{ij} = 0, i \neq j$). Die Gleichung gilt auch für Mischungs- und Excessfunktionen.

Für das Mischungsvolumen in einem binären System ergibt sich daraus :

$$v_1^E(x_2) = v^E - x_2 \frac{dv^E}{dx_2}$$

$$v_2^E(x_2) = v^E - (x_2 - 1) \frac{dv^E}{dx_2} = v_1^E(x_2) + \frac{dv^E}{dx_2} .$$

Stellt man das Zusatzvolumen als Polynom von x_2 dar :

$$v^E(x_2) = \sum_k a_k x_2^k , \text{ so erhält man :}$$

$$v_1^E(x_2) = \sum_k (1 - k) a_k x_2^k \quad \text{und}$$

$$v_2^E(x_2) = \sum_k (1 - k) a_k x_2^k + \sum_k k a_k x_2^{k-1} .$$

II.4. Berechnung der Meßergebnisse

Die Dichte d ergibt sich unmittelbar aus der gewogenen Masse der Probe m und dem Pyknometervolumen V_{Py} bei der Meßtemperatur ϑ

$$d = m / V_{Py}^{23.3} (1 + 3a (\vartheta - 23.3))$$

wobei 23.3°C gleich der Eichtemperatur der Pyknometer ist und a den linearen Ausdehnungskoeffizienten von Quarzglas darstellt; $a_{\text{SiO}_2} = 0.59 \cdot 10^{-6} (1/\text{Grd})$ (63).

Die gemessenen und ausgeglichenen Dichtewerte sind in Tab. 4 dargestellt.

Dividiert man das mittlere Atomgewicht der Mischung $M = x_{\text{Pb}} M_{\text{Pb}} + (1 - x_{\text{Pb}}) M_{\text{Bi}}$ durch die Dichte bei derselben Zusammensetzung, so erhält man das mittlere Molvolumen der Mischung:

$$v = \frac{x_{\text{Pb}} M_{\text{Pb}} + (1 - x_{\text{Pb}}) M_{\text{Bi}}}{d(x_{\text{Pb}})} .$$

Die gemessenen Molvolumen sind in Tab. 5 dargestellt. Eine Prüfung mit Hilfedes Differenzenschemas ergibt, daß sich die grob ausgeglichenen Meßwerte durch ein Polynom darstellen lassen. Die Ausgleichung der Meßwerte erfolgt nun nach der Methode der kleinsten Quadrate über ein ALGOL-Rechenprogramm. Es wird ein Polynom von möglichst niedrigem Grad und geringem mittleren Fehler der Einzelmessung ausgewählt:

$$v_{\text{ausgl.}} = a_0 + a_1 x_{\text{Pb}} + a_2 x_{\text{Pb}}^2 + a_3 x_{\text{Pb}}^3 + \dots$$

Die äquidistanten ausgeglichenen Werte sind der Tab. 5 zu entnehmen.

Das Polynom für die ausgeglichene Dichte lautet:

$$d(x_{\text{Pb}}) = 9.9298 + 0.5003x_{\text{Pb}} + 0.2332 x_{\text{Pb}}^2 - 0.0769 x_{\text{Pb}}^3 \\ \pm 0.0059 \text{ (g/ccm)}$$

Tab. 4

x_{Pb}	Meßwert d	ausgegl. d	Δ
0	9.9315	9.9298	0.0017
0	9.9307		0.0009
0	9.9399		0.0101
0	9.9198		- 0.0100
0.1	9.9887	9.9820	0.0067
0.1	9.9744		- 0.0076
0.1	9.9752		- 0.0068
0.2	10.0395	10.0385	0.0010
0.2	10.0435		0.0050
0.3	10.0983	10.0988	- 0.0005
0.3	10.0977		- 0.0011
0.4	10.1659	10.1623	0.0036
0.4	10.1601		- 0.0022
0.5	10.2294	10.2286	0.0008
0.5	10.2314		0.0028
0.6	10.2997	10.2973	0.0024
0.6	10.2874		- 0.0099
0.7	10.3661	10.3678	- 0.0017
0.7	10.3706		0.0028
0.8	10.4421	10.4398	0.0023
0.9		10.5128	
1.0	10.5929	10.5863	0.0066
1.0	10.5899		0.0036
1.0	10.5747		- 0.0116
1.0	10.5872		0.0009

Des Polynom für das ausgeglichene Molvolumen der Mischung lautet :

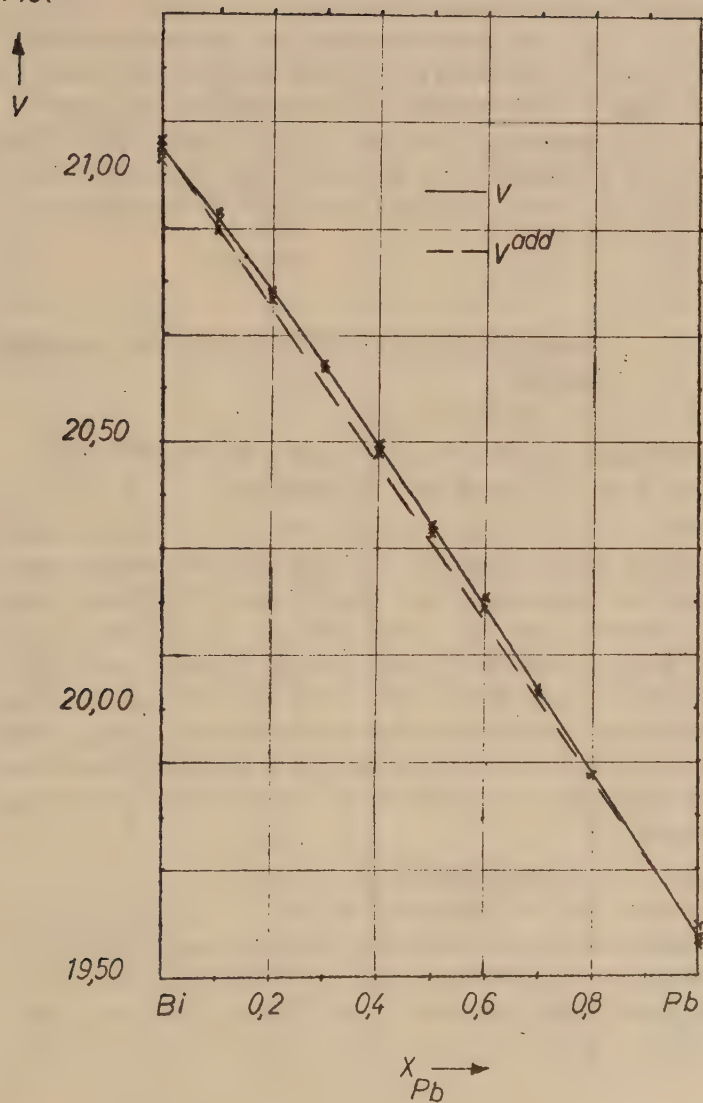
$$v(x_{\text{Pb}}) = 21.0459 - 1.2445 x_{\text{Pb}} - 0.4103 x_{\text{Pb}}^2 + 0.1805 x_{\text{Pb}}^3 \pm 0.0118 \text{ (ccm/Mol)}$$

Tab. 5

x_{Pb}	$v_{\text{gem.}}$	$v_{\text{ausgeg.}}$	Δ
0	21.0421	21.0459	- 0.0038
0	21.0438		- 0.0021
0	21.0243		- 0.0216
0	21.0669		0.0210
0.1	20.9037	20.9175	- 0.0138
0.1	20.9336		0.0161
0.1	20.9320		0.0145
0.2	20.7801	20.7820	- 0.0019
0.2	20.7718		- 0.0102
0.3	20.6413	20.6404	0.0009
0.3	20.6426		0.0022
0.4	20.4865	20.4940	- 0.0075
0.4	20.4982		0.0042
0.5	20.3418	20.3436	- 0.0018
0.5	20.3378		- 0.0058
0.6	20.1856	20.1904	- 0.0048
0.6	20.2097		0.0193
0.7	20.0390	20.0356	0.0034
0.7	20.0303		0.0053
0.8	19.8760	19.8801	- 0.0041
0.9		19.7215	
1.0	19.5593	19.5715	- 0.0122
1.0	19.5648		- 0.0067
1.0	19.5929		0.0214
1.0	19.5698		- 0.0017

$\frac{\text{ccm}}{\text{Mol}}$

Abb. 13



Das Mischungsvolumen ergibt sich aus

$$v^M = v - v^{add} = v - (v_{Bi}^0 + x_{Pb} (v_{Pb}^0 - v_{Bi}^0))$$

Hierzu benötigt man die Randwerte der reinen Komponenten v_i^0 . Um jedem Meßpunkt das gleiche Gewicht zu erteilen, setzen wir für die reinen Stoffe den Zahlenwert ein, den wir durch Ausgleich der Gesamtheit der Meßpunkte erhalten haben. Dieser Wert stimmt mit dem Mittelwert der Messungen der Reinsubstanzen gut überein; die maximale Differenz beider Werte beträgt 0.02 %.

II.5. Vergleich unserer Meßergebnisse mit Literaturangaben

II.5.1. Die reinen Metalle

Die Literaturdaten für die Dichte von Wismut und Blei sind in Tab. 9 und 10 angegeben.

Nücker (19) gibt für Wismut einen um 0.3 % niedrigeren und für Blei nahezu den gleichen Dichtewert an. Geht man davon aus, daß unser Wert für Wismut aufgrund eines systematischen Fehlers unserer Messungen zu groß ist und daß dieser Fehler proportional dem Molenbruch vom Wismut ist, kann man eine entsprechende Korrektur an unseren Meßergebnissen anbringen. Durch diese Korrektur ändert sich das Mischungsvolumen aber nur geringfügig innerhalb der Streuungen unserer Messungen.

II.5.2. Die Mischungsvolumen

Angaben über das Mischungsvolumen im System Blei - Wismut wurden von folgenden Autoren veröffentlicht (siehe auch Abb. 10) : Arpi, 1913 bei 400 °C; Matuyama, 1929 bei 305 °C und Kleppa, 1960 bei 350 °C (23, 27, 38).

Für das Mischungsvolumen erhielten wir folgendes Aus-
gleichspolynom :

$$v^M(x_{Pb}) = 0.2299 x_{Pb} - 0.4103 x_{Pb}^2 + 0.1805 x_{Pb}^3 \\ \pm 0.01 \text{ (ccm/Mol)}$$

Tab. 6

x_{Pb}	$v^M_{gem.}$	$v^M_{ausgeg1.}$	Δ
0	- 0.0038	0.0000	- 0.0038
0	- 0.0021		- 0.0021
0	- 0.0216		- 0.0216
0	0.0210		0.0210
0.1	0.0052	0.0190	- 0.0138
0.1	0.0351		0.0161
0.1	0.0335		0.0145
0.2	0.0291	0.0309	- 0.0018
0.2	0.0208		- 0.0101
0.3	0.0377	0.0386	0.0009
0.3	0.0390		0.0022
0.4	0.0304	0.0378	- 0.0074
0.4	0.0421		0.0043
0.5	0.0331	0.0349	- 0.0018
0.5	0.0291		- 0.0058
0.6	0.0243	0.0291	- 0.0048
0.6	0.0484		0.0193
0.7	0.0252	0.0217	0.0035
0.7	0.0165		- 0.0052
0.8	0.0096	0.0136	- 0.0040
0.9		0.0060	
1.0	- 0.0122	0.0000	- 0.0122
1.0	- 0.0067		- 0.0067
1.0	0.0214		0.0214
1.0	- 0.0017		- 0.0017

Für die Formfunktion des Mischungsvolumens ergibt sich

$$X^V(x_{Pb}) = 0.2298 - 0.1805 x_{Pb}$$

Tab. 7

x_{Pb}	$X^V_{exp.}$	$X^V_{ausgeg.}$	Δ
0		0.2298	
0.1	0.0578	0.2118	- 0.1540
0.1	0.3900		0.1782
0.1	0.3722		0.1604
0.2	0.1819	0.1937	0.0118
0.2	0.1300		- 0.0637
0.3	0.1795	0.1757	0.0038
0.3	0.1857		0.0100
0.4	0.1267	0.1576	- 0.0309
0.4	0.1754		0.0178
0.5	0.1324	0.1396	- 0.0072
0.5	0.1164		- 0.0232
0.6	0.1012	0.1215	- 0.0203
0.6	0.2017		0.0802
0.7	0.1200	0.1035	0.0165
0.7	0.0786		- 0.0249
0.8	0.0600	0.0854	- 0.0254
0.9		0.0674	
1.0		0.0493	

Die partiellen Größen lauten :

$$v_{Bi}^M(x_{Pb}) = 0.4103 x_{Pb}^2 - 0.3610 x_{Pb}^3$$

$$v_{Pb}^M(x_{Pb}) = 0.2299 - 0.8206 x_{Pb} + 0.9518 x_{Pb}^2 - 0.3610 x_{Pb}^3$$

Tab. 8

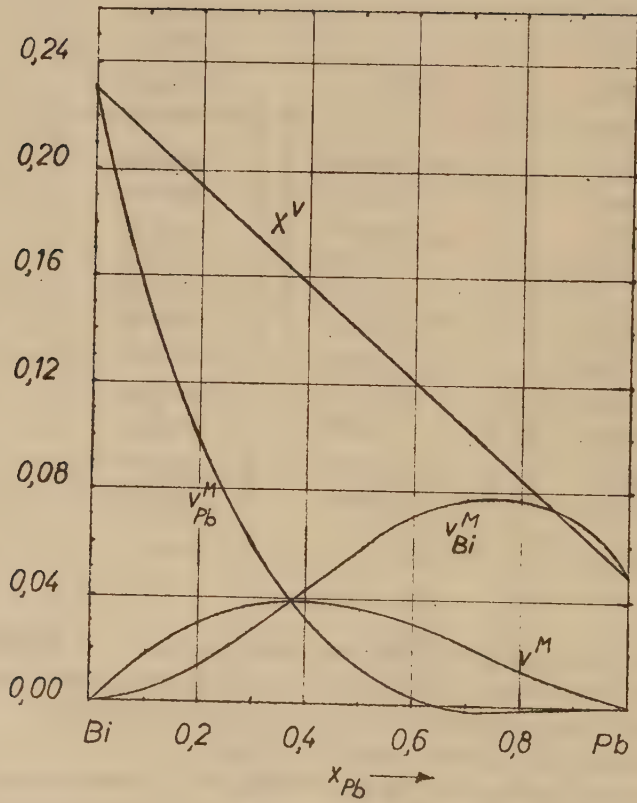
x_{Pb}	v_{Bi}^M	v_{Pb}^M
0	0.0000	0.2298
0.1	0.0037	0.1570
0.2	0.0135	0.1010
0.3	0.0272	0.0596
0.4	0.0425	0.0309
0.5	0.0575	0.0124
0.6	0.0697	0.0022
0.7	0.0772	- 0.0020
0.8	0.0778	- 0.0023
0.9	0.0692	- 0.0009
1.0	0.0493	0.0000

Die Meßergebnisse weichen beträchtlich von einander und von unseren ab. Diese Abweichungen können gewiß nicht mit der Temperaturabhängigkeit des Mischungsvolumens erklärt werden.

In der Größenordnung der Meßwerte stimmen unsere Ergebnisse mit denen von Kleppa am besten überein, was aber die Lage des Maximums anbelangt besser mit denen von Matuyama, dessen Absolutwerte aber um ein Mehrfaches größer als die unseren sind.

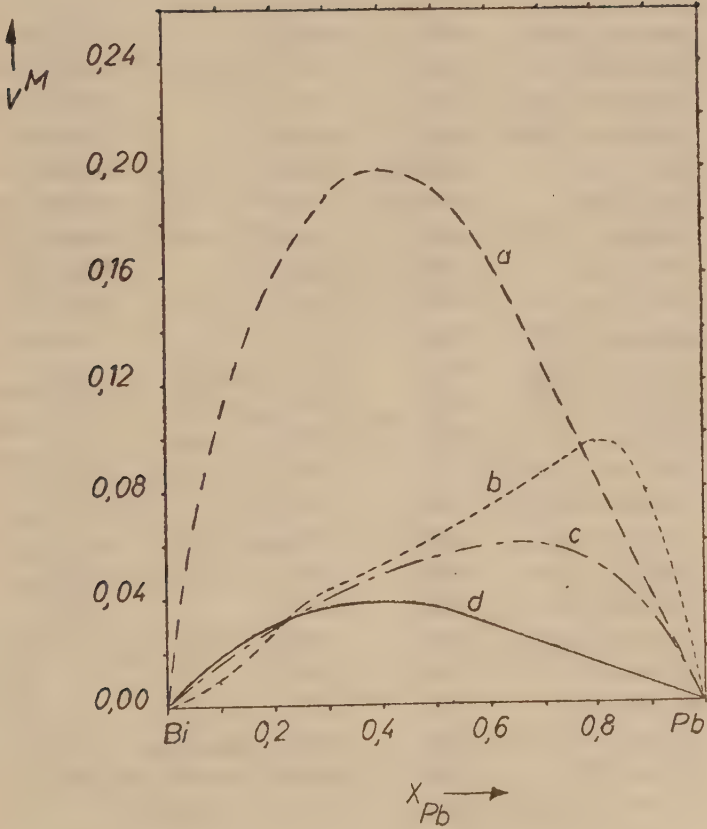
$\frac{ccm}{Mol}$

Abb. 14



$\frac{ccm}{Mol}$

Abb. 15



a ausgeglichene Meßwerte von Matuyama (27),
b Arpi (23), c Kleppa (38), d diese Arbeit

Vergleich unserer Meßergebnisse für Wismut mit den Ergebnissen anderer Autoren bei 385 °C :

Tab. 9

Autor	Jahr	d_{385}	$-\frac{dd}{dt} 10^3$
Arpi (23)	1913	9.889	0.95
Hogness (26)	1921	9.925	1.25
Bornemann (15)	1922	9.88 $\pm$ 0.03	1.24
Matuyama (27)	1929	9.923	1.29
Journiaux (8)§	1932	9.896	1.28
Sato (24)	1954/55	9.920	1.278
Sato (24)	1954/55	9.968	1.176
Kenesha (16)	1958	9.894 $\pm$ 0.004	1.29
Pelzel (9)§	1959	9.885	1.28
Herzynska (17)	1960	9.878 $\pm$ 0.005	1.25
Serpan (18)§	1961	9.913	1.30
Streuss (40)	1962	9.918 $\pm$ 0.008	1.236
Cahill (11)§	1963	9.887 $\pm$ 0.013	1.182
Spitzer (3)	1963	9.994 $\pm$ 0.003	1.29
Cubicciotti (12)§	1964	9.913 $\pm$ 0.025	1.26
Stauffer (13)§	1964	9.883	1.30
Lucas (13)§	1964	9.918 $\pm$ 0.023	1.32
Nücker (19)§	1968	9.9041 $\pm$ 0.0008	1.264
Predel (25)	1969	9.894	0.933
Berthou (20)	1970	9.991 $\pm$ 0.02	1.078
Keskar (22)	1970	9.889 $\pm$ 0.07	1.41 (a)
Keskar (22)	1970	9.876 $\pm$ 0.07	1.44 (b)
Crawley (21)	1971	9.890 $\pm$ 0.005	1.2367
Pedon (58)	1972	9.908 $\pm$ 0.002	1.24
eigene Messung	1972	9.93 $\pm$ 0.006 (c)	

§ Angaben übernommen von N. Nücker (19)

(a) 99.9999 % Bi , (b) 99.98 % Bi

(c) mittlerer apparativer Fehler

Vergleich unserer Meßergebnisse für Blei mit den Ergebnissen anderer Autoren bei 385 °C :

Tab. 10

Autor	Jahr	d_{385}	$-\frac{dd}{dt} 10^3$
Arpi (23)	1913	10.588	1.20
Pascal (59)	1914	10.86	
Day (35)	1914	10.617	1.16
Hogness (26)	1921	10.629 $\pm$ 0.01	1.39
Matuyama (27)	1929	10.599	1.25
Greensaway (37)	1948	10.51	
Schneider (34)	1954	10.59 $\pm$ 0.02	1.325
Sato (24)	1954/55	10.605	1.26
Sato (24)	1954/55	10.677	1.28
Strauss (30)	1960	10.612 $\pm$ 0.0097 ... - 3.84 $10^{-4} t$	1.466 $10^{-4} t$
Kirshenbaum (36)	1961	10.6016 $\pm$ 0.0027	1.3174
Spitzer (3)	1963	10.624 $\pm$ 0.003	1.23
Rasin (28)§	1967	10.601	1.2887
Thresh (32) & Crawley (33)	1968	10.590 $\pm$ 0.005	1.222
Nücker (19)	1968	10.5856 $\pm$ 0.003	1.31
Lucas (29)	1969	10.592 $\pm$ 0.008 ... - 2.016 10^{-3} (327-t)	1.264...
eigene Messung	1972	10.586 $\pm$ 0.006 (a)	

§ Angaben übernommen von L.D. Lucas (29)
(a) mittlerer apparativer Fehler

Arpi beansprucht keine große Genauigkeit seiner Daten. Matuyama hat seine Werte ebenfalls durch Dichtebestimmung mit einem Pyknometer erhalten. Die Randwerte stimmen mit den übrigen gut überein, so daß die Unstimmigkeiten im Mischungsvolumen nicht leicht zu erklären sind.

Kleppa (38, 39, 40) hat das Mischungsvolumen direkt bestimmt: Die reinen Metalle befinden sich in den Schenkeln eines U-Rohres und können nach dem Schmelzen vermischt werden. Die dabei auftretende Volumenänderung der flüssigen Phase wird durch eine entsprechende Verdrängung des Schutzgases aus der Apparatur bei konstantem Druck bestimmt. Als Fehlerquellen kommen hier in Frage: eingeschlossene Gasblasen zwischen Wandung der Apparatur und den Metallen nach dem Schmelzen und beim Vermengen derselben, sowie der Einfluß der Haftreibung der Flüssigkeit in der angeschlossenen Bürette zur Messung des verdrängten Volumens des Gases. Es liegen außerdem nur acht Meßpunkte vor.

III. Diskussion der Meßergebnisse

III.1. Der Wagner-Effekt

Eine von anderen metallischen Systemen isolierte Interpretation der Meßergebnisse ist nur möglich, wenn ein Effekt alle anderen überwiegt und einen deutlichen Hinweis auf das Verhalten der Mischung gibt. Dieses Verhalten sollte sich zwanglos in die schon bekannten Eigenschaften der untersuchten Metalle einreihen oder zumindest plausibel sein. Eine solche Möglichkeit der Interpretation bietet der Wagner-Effekt (54).

Bilden die Komponenten einer Mischung ein Elektronen-Oktett aus, d.h. gehen sie eine chemische Bindung ein, so führt das in der Regel zu einem beträchtlichen,

meist sogar zu einem dominierenden Beitrag zu den Mischungsgrößen. Dieser Effekt ist aber nicht so stark ausgeprägt, daß man von Bildungsgrößen sprechen müßte; die Gleichgewichtskonstante der entsprechenden chemischen Reaktion scheint vielmehr einen sehr kleinen Wert zu haben. Schließlich können andere Mischungseffekte dominieren, und der Wagner-Effekt ist kaum oder gar nicht mehr feststellbar.

Im folgenden soll der Beitrag des Wagner-Effektes zum Mischungsvolumen näher untersucht werden. Dabei ist für uns wesentlich, ob unsere Meßergebnisse auf einen Wagner-Effekt im System Bi-Pb hindeuten.

Sind die Elektronegativitätsdifferenzen der reinen Metalle genügend groß, kann man davon ausgehen, daß die beiden Komponenten - wenn überhaupt - dazu neigen, eine mehr oder weniger heteropolare Verbindung zu bilden. Dabei möge die Änderung des Mischungsvolumens lediglich durch die Aufnahme von Elektronen durch den elektronegativeren Partner A (Akzeptor) zustande kommen: $A + me^- \rightleftharpoons A^{m-}$.

Eine Volumenänderung durch Abgabe der "freien" Elektronen des weniger elektronegativeren Partners D (Donor) soll dabei nicht eintreten. Das Mischungsvolumen sollte in diesem Fall stets positiv und proportional dem Molenbruch $x_{(A^{m-})}$ sein. Wir erhalten einen konstant ansteigenden Verlauf des Mischungsvolumens bis zum Molenbruch der heteropolaren Verbindung A_nD_m mit $x_{(A^{m-})} = n / n+m$, von da ab einen linearen Abfall auf Null. Die partielle Größe des Donors und des Akzeptors hat bis zum Molenbruch der Verbindung den Wert Null und von da ab nach einem Sprung einen konstanten positiven Wert, der von der Steigung des Mischungsvolumens abhängt.

In allen A-Systemen mit heteropolarer Bindung sollten sich die Mischungsvolumen im Maximum verhalten wie die

Molzahlen des Akzeptors in den Verbindungen A_nD_m , sofern die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $A + me^- \rightleftharpoons A^{m-}$ immer den gleichen Wert hat.

Sind die Unterschiede der Elektronegativitäten der beiden Metalle gering und findet überhaupt eine Verbindungsbildung im flüssigen Zustand statt, so wird die Bindung weniger ionischen Charakter haben. Das Zusatzvolumen hängt nun vom Raumbedarf der gesamten Verbindung A_nD_m ab, der sich in erster Linie aus den Bindungslängen und der Koordinationszahl ergibt und sich nicht vorhersagen läßt. Sofern sich keine weiteren konzentrationsabhängigen Mischungseffekte überlagern, gilt hier dasselbe für das Verhalten der partiellen Mischungsvolumen wie bei heteropolaren Bindungen.

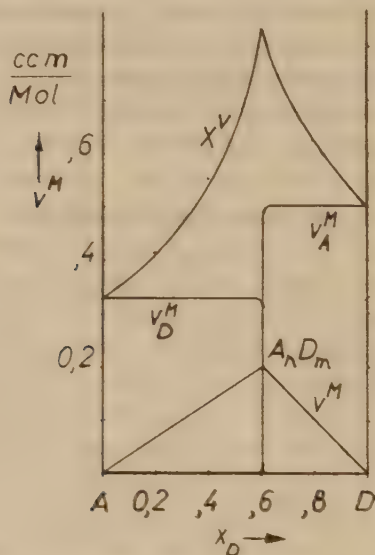


Abb. 16

Verlauf des Mischungsvolumens bei idealem
Wagner-Effekt

In Wirklichkeit ist aber der Effekt nicht ganz so ausgeprägt, weil nur ein Bruchteil der betreffenden Partner an der Reaktion teilnimmt. Das scharfe Umklappen der Kurve für das Mischungsvolumen findet deshalb nur in Grenzfällen statt. In der Regel erhält man mehr oder weniger ausgedehnte Übergänge, was sich in der Abrundung der Mischungsgröße bemerkbar macht.

Findet man experimentell solche Eigenschaften des Mischungsvolumens und seiner partiellen Ableitungen, so kann man auf einen Wagner-Effekt schließen (z.B. im System Tl - Pi (41)).

Es gibt Fälle, wo der Verlauf der Mischungsgröße noch auf der Donorseite ein Verhalten wie beim Wagner-Effekt zeigt, das Maximum des Mischungsvolumens aber nicht mehr beim Molenbruch der Verbindung $A_n D_m$ liegt, sondern nach rechts oder links verschoben ist. Solch eine Verschiebung des Maximums des Mischungsvolumens kann nur durch Meßunsicherheiten oder die Überlagerung eines Effektes zustande kommen, der zumindest in der Größenordnung des Wagner-Effektes liegt, auf den das Verhalten der partiellen Größen - zumeist auf der Donorseite - deutet. Wir müssen hier zwei Gesichtspunkte unterscheiden :

a) Der Wagner-Effekt liegt tatsächlich vor, und es besteht ein lineares Mischungsverhalten zwischen dem Donor und der Verbindung $A_n D_m$ resp. $A^{m-} D^{n+}$, nichtlineares Verhalten dagegen zwischen dem nichtionisierten Akzeptor und seiner ionisierten Spezies bzw. der Verbindung - beispielsweise durch Disproportionierungsgleichgewichte - verbunden mit einem zusätzlichen, stark positivem Mischungsvolumen (Abb. 17 a).

Ob diese Betrachtungsweise gerechtfertigt ist, können nur Messungen an Mischungen von Metallen mit ihren Salzen ergeben.

b) Dem Wagner-Effekt überlagert sich ein anderer starker Mischungseffekt, der das Maximum des Mischungsvolumens "verschiebt". Der lineare Verlauf im Bereich D - A_{nD_m} kann nun nicht mehr zwanglos gedeutet werden. (vergl. Abb. 17 b).

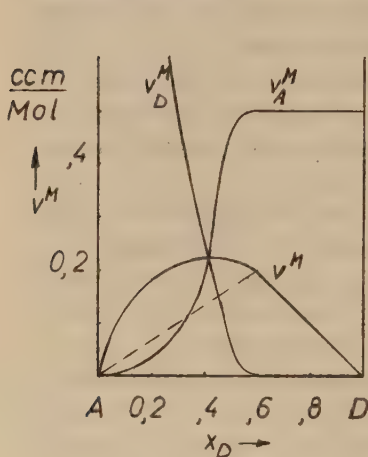


Abb. 17 a

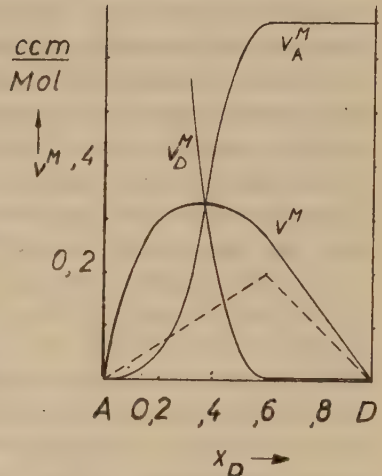


Abb. 17 b

(Erläuterungen siehe Text)

Der eben beschriebene Fall liegt sowohl im System Zn - Sb (2) wie im System Pb - Bi vor.

Im System Zn - Sb deutet aber schon die Mischungswärme (42) auf einen Wagner-Effekt hin, so daß ein plausibler Grund für eine entsprechende Deutung des Mischungsvolumens vorliegt. Im System Pb - Bi sind zwar die Zusatzgröße der freien Enthalpie und der Enthalpie negativ (42), was auf eine mögliche Verbindungsbildung schließen läßt, aber ein charakteristischer Knick in der Formfunktion der Mischungswärme (vergl. Abb. 16) fehlt.

Sieht man sich die nach dem 3. Grade ausgleichenen

Größen für das Mischungsvolumen und die partiellen Größen des von uns gemessenen Systems Pb-Bi an, könnte man ebenfalls einen Wagner-Effekt ableiten, der von der Verbindung Pb_3Bi_2 ($x_{\text{Pb}} = 0.6$) herrührt. Im Blei-reichen Gebiet würde dann etwas Entsprechendes passieren wie im Zink-reichen Gebiet des Systems Zn-Sb, nur daß der Effekt erheblich schwächer ausgeprägt wäre.

Das System Bi - Tl weist vermutlich ebenfalls einen Wagner-Effekt auf. Das Verhalten des Mischungsvolumens deutet auf die Existenz einer Verbindung Tl_3Bi ($x_{\text{Tl}} = 0.75$). Ist das Mischungsvolumen nur der Bildung von Bi^{3-} -Ionen zuzuordnen und ist zugleich die Gleichgewichtskonstante des Teilschrittes $\text{Bi} + 3\text{e}^- = \text{Bi}^{3-}$ in beiden Fällen sehr groß, so sollte das Mischungsvolumen an der Stelle der Verbindung Tl_3Bi ungefähr halb so groß sein wie das Mischungsvolumen an der Stelle der Verbindung Pb_3Bi_2 . Experimentell findet man aber im System Bi - Tl stattdessen ein 20mal so großes Mischungsvolumen (41): $v^{\text{M}}(x_{\text{Tl}} = 0.75) = 0.6$ ccm/Mol. Der Verlauf des Molvolumens im System Bi-In deutet ebenfalls auf einen Wagner-Effekt hin. Das Maximum des Mischungsvolumens liegt nach Messungen von Predel (25) zwischen $0.7 \geq x_{\text{In}} \geq 0.75$ und hat einen Wert von etwa 0.4 ccm/Mol.

Dieses Verhalten steht im Einklang mit den geringen Elektronegativitätsunterschieden der B-Metalle. Der ionische Charakter der Bindung sollte gering sein. A priori kann man über den Raumbedarf und die Lage des Gleichgewichtes $n\text{A} + m\text{D} \rightleftharpoons \text{A}_n\text{D}_m$ keine Aussagen machen.

Berücksichtigt man die Streuungen im annähernd linearen Teil des Mischungsvolumens im System Bi-Pb, so ergibt sich der Wagner-Effekt nicht mehr ganz zwanglos. Hier sollte nur eine Möglichkeit der Interpretation

unserer und ähnlicher Meßergebnisse für das Mischungsvolumen aufgezeigt werden. Eine von anderen binären Systemen der B-Metalle isolierte Deutung erfordert eine extreme Genauigkeit der experimentellen Werte und bleibt trotzdem nicht frei von Zweifeln, da man über die anderen Einflüsse auf das Mischungsvolumen noch so gut wie nichts weiß.

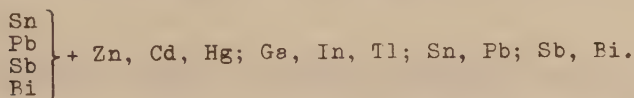
III.2. Das allgemeine Verhalten des Mischungsvolumens der B-Metalle der 4. und 5. Gruppe des periodischen Systems der Elemente

Da die einzelnen Faktoren, die das Mischungsvolumen bestimmen, gewöhnlich nicht bekannt sind, ist eine Diskussion der Meßergebnisse auf dieser Ebene nicht möglich. Es ist daher zunächst zu untersuchen, ob es für das Verhalten der Mischungsvolumen der B-Metalle irgendwelche Regelmäßigkeiten gibt. Im folgenden soll das Mischungsvolumen des Systems Pb-Bi mit dem benachbarter Systeme und in homologen Reihen verglichen werden. Dazu werden alle verfügbaren thermochemischen Zusatzfunktionen: h^M , g^E , und s^E herangezogen. Die entsprechenden Werte wurden den "Selected Values" (42) entnommen und in ihre Formfunktionen umgewandelt (vergleiche S. 35). Zu demselben Zweck werden die relativen Atomvolumendifferenzen: $\varphi = \frac{v_1^0(t_0) - v_2^0(t_0)}{1/2(v_1^0 + v_2^0)}$ hinzugezogen.

t_0 bedeutet hier eine Temperatur im flüssigen Bereich und ist meist gleich 450 °C, bei den Antimon-Systemen 650 °C und bei den Quecksilber-Systemen 170 °C, wobei im letzteren Fall die Dichte des Partners durch Extrapolation in den physikalisch nicht realisierbaren Bereich der unterkühlten Schmelze gewonnen wurde. Dieses Verfahren ist keineswegs unproblematisch, da hier sicher der Einfluß der Präkristallisation (64) zu berücksichtigen ist.

sichtigen wäre, der im allgemeinen aber unbekannt ist. Herangezogen wurden auch die Elektronegativitäten nach Allred und Pochow (44) und die charakteristischen Merkmale der Schmelzdiagramme (43).

Verglichen wurden folgende Systeme:



Erschwert wird ein systematischer Überblick durch die stark differierenden Angaben verschiedener Autoren bezüglich des Mischungsvolumens. Selbst über dessen Vorzeichen bestehen in einigen Systemen Unklarheiten.

III.2.1. Das Maximum des Mischungsvolumens und die Form der Mischungskurve in homologen Reihen .

In den Diagrammen 1-4 sind die Werte für das Maximum des Mischungsvolumens für die vier homologen Reihen eingetragen.

Die (nicht eingezeichneten) Verbindungslinien für die Metalle der Gruppen IIb und IIIb haben in allen homologen Reihen einen ähnlichen Verlauf. Bei den restlichen Systemen sind die Unsicherheiten in den Mischungsvolumen meist größer als die ohnehin nur geringen Differenzen der Mischungsmaxima benachbarter Systeme.

Auch für die Form der Mischungsfunktion des Volumens lassen sich in solchen homologen Reihen keine auffälligen Regelmäßigkeiten feststellen.

Offensichtlich besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen der Größe des Mischungsvolumens und der Form der Mischungskurve einerseits und der relativen Lage der Partner im Periodensystem andererseits.

Diagramm 1

Das maximale Mischungsvolumen der Sn-Systeme

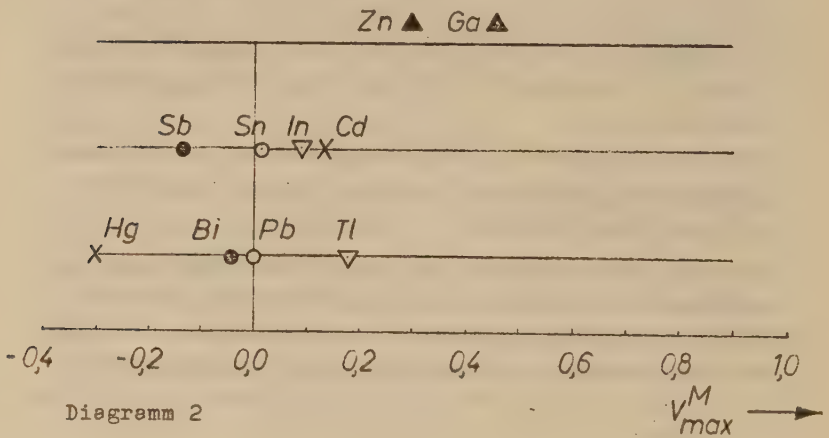
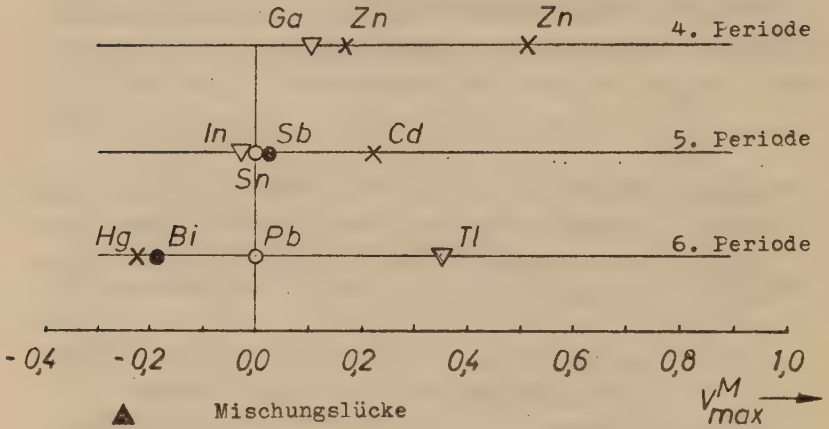


Diagramm 2

Das maximale Mischungsvolumen der Pb-Systeme

Diagramm 3

Das maximale Mischungsvolumen der Sb-Systeme

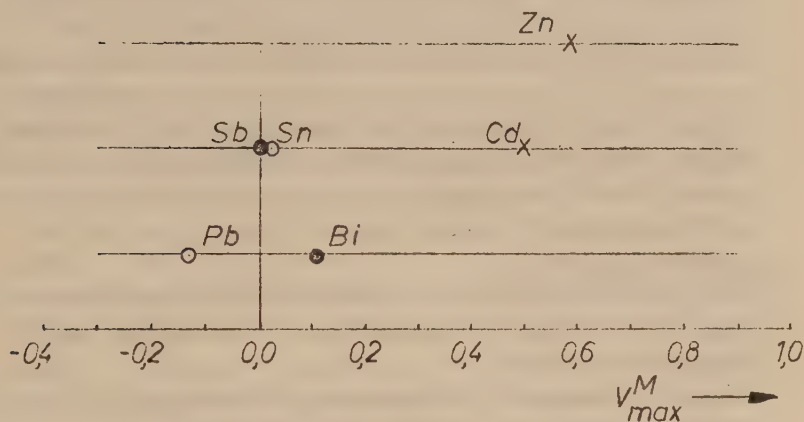
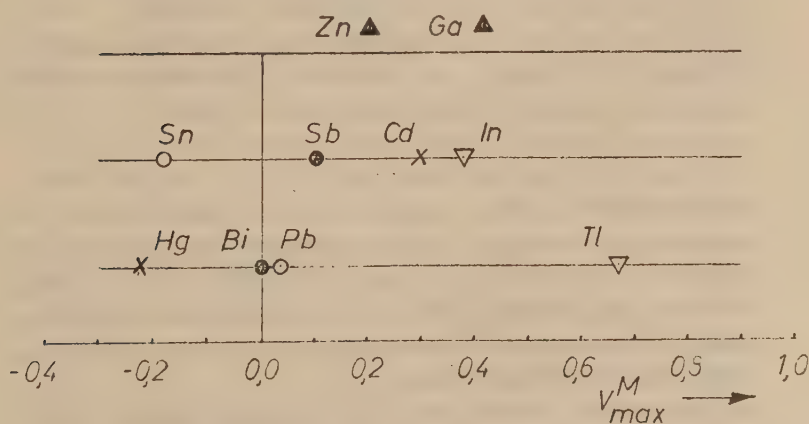


Diagramm 4

Das maximale Mischungsvolumen der Bi-Systeme



III.2.2. Orientierung am Verhalten der Systeme im festen Zustand

Systeme, die im festen Zustand eine singuläre Phase mit einem Schmelzpunktsmaximum (Dystektikum) bilden, wie z.B. Zn-Sb (2), Cd-Sb (45), In-Bi (25; 3) und Tl-Bi (49; 3), zeigen alle ein stark positives Mischungsvolumen, das von keinem anderen System erreicht wird (ausgenommen die Messung von Pokrovskii (46) im System In-Bi), dazu stark negative Mischungswärmen und Zusatzgrößen der freien Enthalpie in der Nähe des Molenbruchs der Verbindung im festen Zustand, sowie positive Excess-Entropien.

Das gleiche Verhalten der thermischen Mischungsgrößen, aber in nicht so ausgeprägter Form, findet man in folgenden Systemen:

In-Sn, peritektisch, kleines Mischungsvolumen (25; 3)
Sn-Pb, peritektisch, kleines Mischungsvolumen (32; 3; 49)
Pb-Sb, eutektisch, kleines negatives Mischungsvolumen (47)

Pb-Bi, peritektisch, kleines Mischungsvolumen (23; 27; 38). Das sind mit den oben erwähnten Fällen bis auf In-Sn alle Systeme mit einem Partner der 5. Gruppe.

Das System Tl-Pb, peritektisch, positives Mischungsvolumen (41) verhält sich bis auf die negative Zusatzentropie wie die hier beschriebenen Systeme.

Im festen Zustand bilden diese Systeme meist ein Dystektikum oder Peritektikum und nur ein einziges Mal ein Eutektikum. Möglicherweise besteht im flüssigen Bereich noch eine gewisse Findungstendenz zwischen den Partnern, die beim Übergang in den festen Zustand nur noch bei den dystektischen Systemen sichtbar ist, bei den peritektischen Systemen aber nicht mehr so deutlich in Erscheinung tritt.

Bei einem Teil dieser Systeme läßt sich der Verlauf der Zusatzgrößen mit Hilfe des Wagner-Effektes deuten.

Ein anderes Extrem bilden Systeme mit einer Mischungslücke im festen Zustand, die in den flüssigen Bereich hineinragt: Zn-Pb (48), Zn-Bi, Ga-Pb, Ga-Bi. Oberhalb der Mischungslücke scheinen hier die Zusatzgröße der freien Enthalpie und der Enthalpie stark positiv zu sein, wobei die Exzessentropie auch negative Werte annehmen kann.

Zu den Systemen mit ebenfalls stark positiver Mischungswärme und Zusatzgröße der freien Enthalpie gehören die in der folgenden Übersicht dargestellten Systeme.

System	v^M	s^E	Typ des Schmelzdiagramms, Literatur
Zn-Sn	positiv	positiv	eutektisch (3;27;38; 49)
Cd-Sn	positiv	positiv	eutekt. (27;39;49)
Cd-Pb	positiv	positiv	eutekt. (27;39;49)
Hg-Sn §	negativ	negativ	peritektisch (38)
Hg-Pb §	negativ	negativ	peritektisch (38)
Hg-Bi §	negativ	negativ	Mischungslücke im festen Zustand (38)
In-Pb	positiv(?)	positiv	peritekt. (25;46)
Tl-Sn	positiv	negativ	eutekt. (3; 41)
Sn-Pb	sehr klein positiv		eutekt. (3; 32;41)
Sn-Bi	negativ(?)	negativ	eutekt. (3;27;41)

§ Die Daten sind nur im Quecksilber-reichen Gebiet bekannt.

Alle diese Systeme haben wegen ihrer positiven Zusatzgröße der freien Enthalpie eine gewisse Entmischungstendenz. Das Mischungsvolumen dagegen zeigt kein einheitliches Verhalten, d.h. die Entmischungstendenz hat keinen sichtbaren Einfluß auf das Mischungsvolumen. Auffällig ist nur, daß in allen Fällen außer im System Tl-Sn die Zusatzentropie das gleiche Vorzeichen wie das

Zusatzvolumen hat. Möglicherweise sind in solchen, zur Entmischung neigenden Systemen diese beiden Funktionen gegenseitig stark abhängig, z.B. in der Weise, daß das Zusatzvolumen einen Beitrag zur Excessentropie liefert.

Das System Cd-Bi (eutektisch) (27; 39) läßt sich in dieser Weise nicht einordnen; für das System Sb-Pi (50) (lückenlose Mischkristallreihe) liegen keine Angaben über die Zusatzentropie und die Zusatzgröße der freien Enthalpie vor.

Ein gleichartiges Verhalten aller Mischungsfunktionen zeigen also nur Systeme, die im festen Zustand ein Dystektikum bilden. Eutektische und peritektische Systeme zeigen dagegen kein einheitliches Verhalten im flüssigen Zustand. Weder das Zusatzvolumen noch die thermochemischen Excessgrößen lassen sich aus dem Verhalten der Legierungen im festen Zustand vorhersagen.

Bogdanovich (51) gibt dagegen ein Rechenverfahren an, bei dem die Meßpunkte des mittleren Molvolumens der Mischung durch zwei verschiedene Parabeln ausgeglichen werden und deren Berührungspunkt beim Molenbruch eines signifikanten Punktes des Schmelzdiagrammes (eutektischer Punkt, Minimum in der Liquidus-Kurve) liegt. Es konnte bisher nicht nachgeprüft werden, ob dieser Zusammenhang - wie behauptet - allgemein besteht, denn dieses Verfahren fordert eine sehr große Präzision der Meßwerte für das Mischungsvolumen.

III.3.1. Gesetzmäßigkeiten der thermodynamischen Excess-Funktionen untereinander

Als einzige thermodynamische Excess-Funktion gehorcht die Mischungswärme binärer Systeme von B-Metallen einfachen Regelmäßigkeiten bezüglich der Stellung der beiden Partner im Periodensystem (7). Es ist nun die

Frage, ob die Excessgrößen untereinander durch einfache Beziehungen verknüpft sind.

Man kann aber sofort aus dem komplizierten Verhalten der Zusatzgrößen des Volumens, der freien Enthalpie und der Entropie in homologen Reihen schließen, daß die Korrelation dieser Größen nicht einfacher Natur sein kann.

Für den funktionellen Zusammenhang der anderen Excessgrößen mit dem Mischungsvolumen gibt es nur wenige theoretische Ansätze (31; 52). Prigogine (52) entwickelte mit Hilfe des Zellenmodells mit geglättetem Potential für verschwindenden Außendruck solche Beziehungen unter der Voraussetzung, daß die Atomradien gleich groß seien :

$${}^{atom}G^E(p = 0) = - 1.44 z E^+ x_A x_B - 5.3 k T \sqrt{v^E/v^+}$$

$${}^{atom}H^E(p = 0) = - 1.44 z E^+ x_A x_B + 5.3 k T \sqrt{v^E/v^+}$$

$${}^{atom}S^E(p = 0) = k \cdot 10.6 \sqrt{v^E/v^+}$$

Hierbei bedeuten : $E^+ = e^+_{AB} - 1/2 (e^+_{AA} + e^+_{BB})$

e^+_{ij} Wechselwirkungsenergie zweier Teilchen i und j im Gleichgewichtszustand (siehe Fußnote)

k Boltzmann-Konstante

z Koordinationszahl

v^+ Molvolumen der Mischung im Gleichgewichtszustand

T absolute Temperatur

Die gemessene Mischungsenthalpie sollte sich demnach aus einem quadratischen, d.h. regulären Term und einem ihm überlegerten Term zusammensetzen, der dem Mischungsvolumen proportional ist. Die Zusatzentropie sollte proportional dem Mischungsvolumen sein. Diese Gleichungen implizieren aber eine Druckabhängigkeit, da in der Regel keine der Größen bei ver-

Fußnote: Nach der Vorzeichenwahl von Prigogine bezüglich der e^+_{ij} ist bei $e^+_{ij} > e^+_{ii}$ der Zustand e^+_{ij} der stabilere!

schwindendem Außendruck gemessen werden kann; man muß aus der Druckabhängigkeit der Mischungsgrößen auf $p = 0$ extrapolieren. Daß die Druckabhängigkeit keineswegs vernachlässigbar ist, zeigt deutlich die erste Gleichung: Da bei Abweichen des Molvolumens der Mischung vom idealen Verhalten notwendigerweise $\left(\frac{\partial g^E}{\partial p}\right)_{T,n} \neq 0$ ist, müssen der erste oder zweite Term der Gleichung für die Zusatzgröße der freien Enthalpie druckabhängig sein. Nimmt man nun an, daß die Druckabhängigkeit der Zusatzgröße der freien Enthalpie völlig vom Entropie-Term herrührt ($g^E = h^E - Ts^E$), kann die Gleichung für die Mischungswärme auch mit experimentellen Ergebnissen bei Normaldruck verglichen werden. Für kleine relative Atomvolumen-Differenzen sollten sich bei der experimentellen Nachprüfung in erster Linie nur die Konstanten der Gleichung ändern. Solange die Druckabhängigkeiten nicht bekannt sind, scheint eine Überprüfung der beiden anderen angegebenen Gleichungen nicht sinnvoll.

III.3.2. Empirische Gesetzmäßigkeiten zwischen den Excess-Funktionen

Vorzeichen der Zusatzgrößen

Bei den vorliegenden Systemen scheinen die Vorzeichen der einzelnen Zusatzgrößen nicht voneinander abzuhängen. Das Vorzeichen des Mischungsvolumens legt offenbar keines der Vorzeichen der anderen Zusatzgrößen fest. Bei konstanter Zusammensetzung der Mischung kann also offenbar jede Mischungsgröße einen Absolutwert annehmen, der sich nicht aus dem Absolutwert einer anderen Zusatzgröße vorhersagen läßt. Da man in der Schmelze unter Umständen mit chemischen Reaktionen rechnen muß und entsprechende Volumenänderungen von der Reaktionswärme unabhängig sind, ist dieses

Verhalten nicht verwunderlich. Ob dagegen die Zusatzgrößen alle eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit besitzen, soll weiter unten geprüft werden.

In der folgenden Darstellung sind die Vorzeichen der Zusatzgrößen für die berücksichtigten Systeme angegeben :

	Sn		Pb		Sb		Bi	
	v^M h^M	g^E s^E	v^M h^M	g^E s^E	v^M h^M	g^E s^E	v^M h^M	g^E s^E
Zn	+	+	ML ML	ML ML	+	- +SS	ML +	+ +
Cd	+	+	+	+	+	- +	+	- +
Hg	-	+	-	+			-	+
	+	-	+SS	-			+	-
Ge	+		ML ML	ML ML			ML ML	ML ML
In	+--§ -	- +SS	+--§ +	+	-	- +	++-§ -	- +SS
Tl	+	+	+	-			+	-
	+	-	-	-			-	+
Sn			+o-§ +	+	+SS -	- +	+--§ +	+
				-				-
Pb	+	+			-	-	+--§ -	+
	+	-			+SS +	+		+
Sb	+SS -	- +	- +SS	- +			+	+
Bi	+--§ +	+	+--§ -	- +	+	+		

§ mehrere, z.Tl. widersprüchliche Angaben;
SS Vorzeichenwechsel; ML Mischungslücke

Erläuterungen zu den Abb. 18 - 21

In diesen Abbildungen sind die X-Funktionen für v^E , g^E , h^E und s^E dargestellt. Dabei befindet sich der Partner, nach dem die homologe Reihe benannt ist, stets auf der rechten Seite der entsprechenden Darstellung; links steht der Mischungspartner, der unten links im jeweiligen Feld angegeben ist.

Es bedeuten :

_____	X^v
___	X^g
- - - - -	X^h
___ - ___ -	X^s

In Systemen, wo mehrere Messungen des Mischungsvolumens vorliegen, wurden bis auf eine die Meßpunkte nur durch einzelne Zeichen angedeutet.

Die Ergebnisse der thermochemischen Messungen wurden alle den "Selected Values for the Thermodynamic Properties of Metals and Alloys" entnommen (42).

Zn-Sn : x (27), — (38), • (3), o (49)

Cd-Sn : • (27), — (39), x (49)

Hg-Sn : — (38)

Ge-Sn : — (25)

In-Sn : x (3), — (25)

Tl-Sn : • (3), — (41)

Pb-Sn : x (32), — (41), • (3)

Bi-Sn : • (27), — (41)

Sb-Sn : — (57), x (51)

Zn-Pb : — (48)

Cd-Pb : x (27), — (39), • (49)

Hg-Pb : — (38)

In-Pb : — (25), x (46)

Tl-Pb : — (41)

Sb-Pb : — (47)

Bi-Pb : • (27), x (23), o (38), — eigene Messung, diese Arbeit

Zn-Sb : — (2)

Cd-Sb : — (45)

Pi-Sb : — (50)

Cd-Bi : — (39), • (27)

Hg-Bi : — (38)

In-Bi : — (25), x (3), o (46)

Tl-Bi : — (41), + (3)

Abb. 18 , X- Funktionen der Sn - Reihe

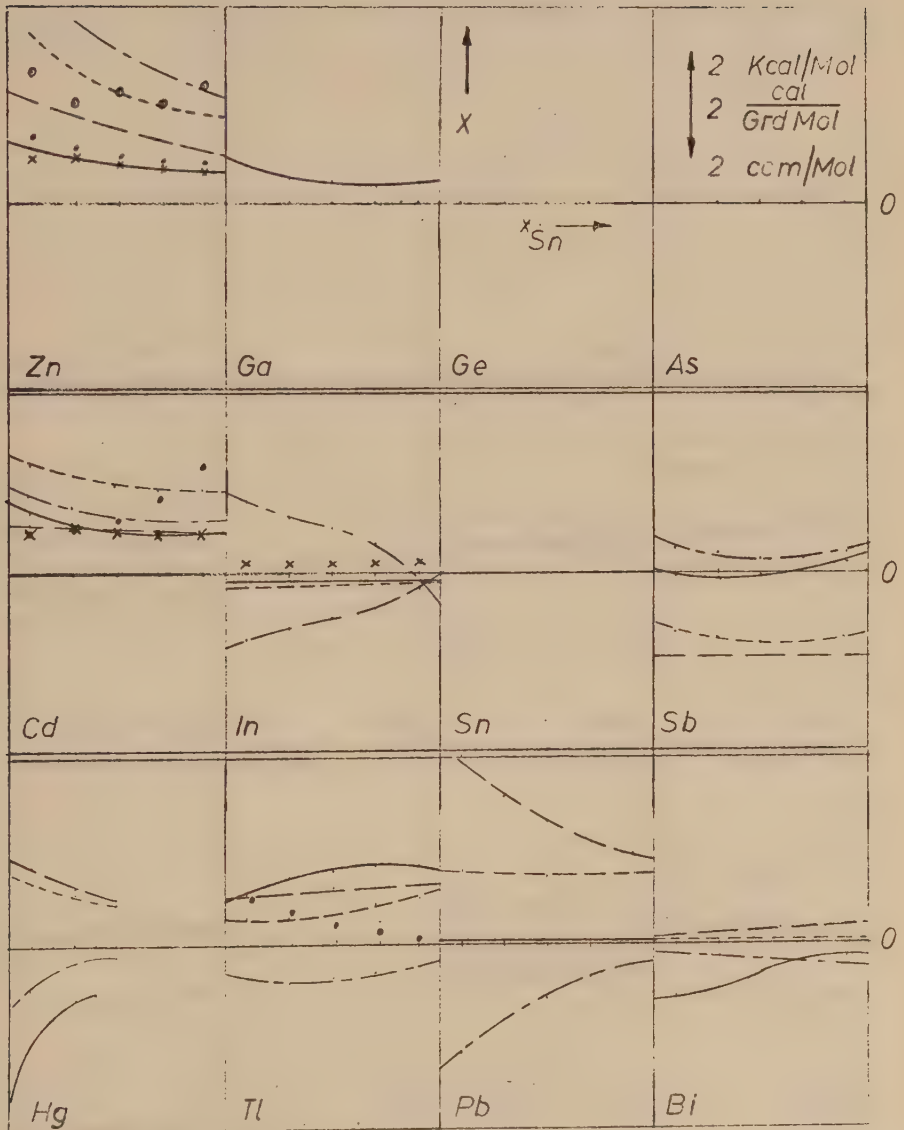


Abb. 19 X - Funktionen der Pb - Reihe

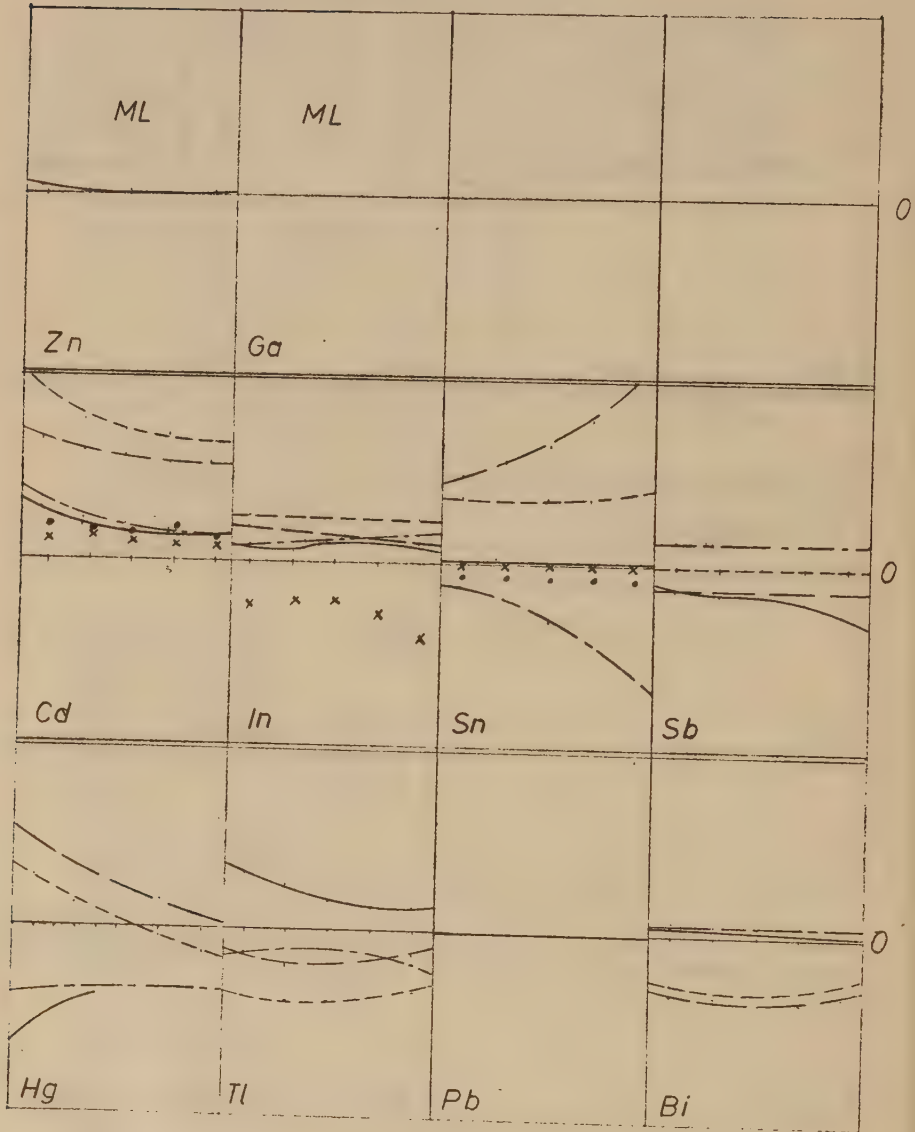


Abb. 20 X - Funktionen der Sb - Reihe

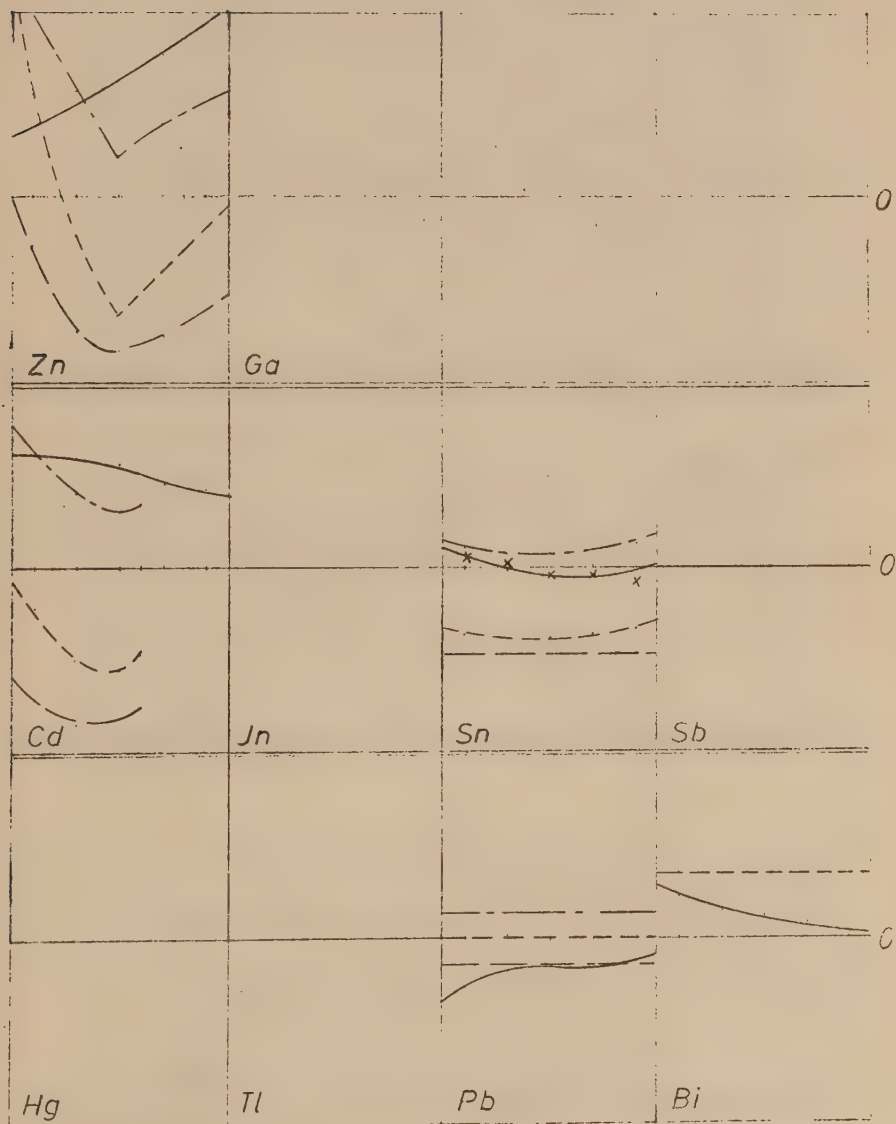
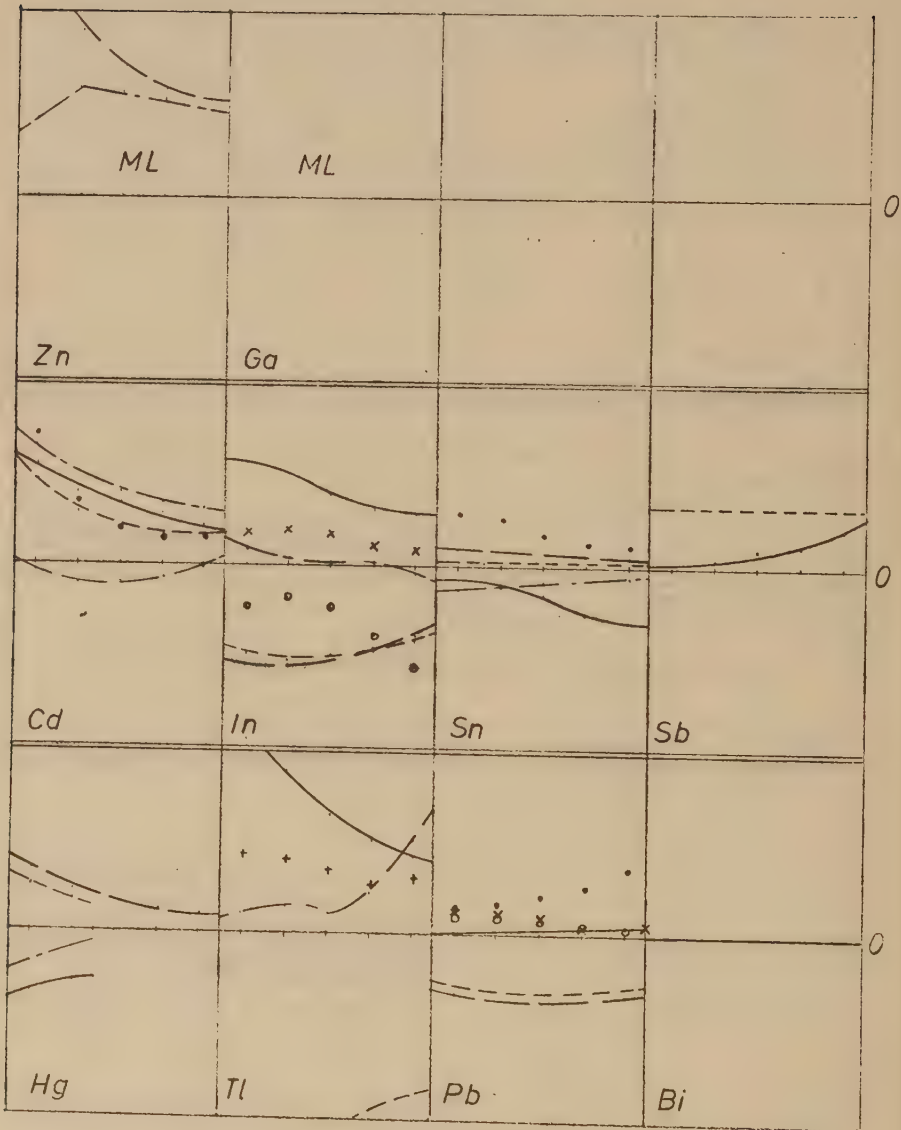


Abb. 21 X - Funktionen der Bi - Reihe



III.3.3. Vergleich homologer Reihen und der Einfluß der Elektronegativitäten und der Volumen der reinen Stoffe auf das Mischungsvolumen

Die Diagramme 1 - 4 im vorherigen Abschnitt zeigen ein kompliziertes Verhalten für das Mischungsvolumen in homologen Reihen. Ein Vergleich mit entsprechenden, hier nicht wiedergegebenen Diagrammen der anderen Zusatzgrößen zeigt, daß die thermochemischen Excess-Funktionen sich in homologen Reihen völlig unterschiedlich verhalten. Wechselt man einen Mischungspartner durch seinen Nachbarn im Periodensystem aus, so bedingt das in der Regel völlig neue und unvorhersagbare Zusatzgrößen. Eine Ausnahme bildet nur die Mischungswärme, die gewisse Regelmäßigkeiten zeigt.

Tauscht man den Mischungspartner aus, so ändern sich gewöhnlich auch die Differenzen der Elektronegativitäten und der Volumenunterschied der reinen Komponenten. Der Einfluß dieser beiden Größen auf das Mischungsvolumen haben wir untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die von anderer Seite (56) vermutete Abhängigkeit des Mischungsvolumens von der relativen Atomvolumendifferenz - wie vorn definiert - nicht besteht. Dasselbe gilt in bezug auf die Elektronegativitätsunterschiede.

III.3.4. Korrelationen der Zusatzfunktionen

Es ist sicher, daß Beziehungen zwischen den einzelnen Zusatzgrößen bestehen müssen, weil sie alle durch mathematische Transformationen aus der Zustandssumme gebildet werden. Es sind also keine völlig unabhängigen Funktionen, sondern lediglich verschiedene Aspekte einer zentralen Größe, der Zustandssumme. Diese ist aber experimentell nicht zugänglich.

Nach Lage der Dinge ist zu erwarten, daß etwaige Zu-

sammenhänge zwischen den einzelnen Zusatzgrößen unter Umständen sehr kompliziert sein können. Wir benötigen daher eine besondere Technik, die auch bei unübersichtlichen Verhältnissen noch etwaige Beziehungen erkennen läßt. Dazu wird folgendes Verfahren entwickelt: In einem Diagramm wird von jedem System bei jedem Molenbruch jeweils der Wert der Formfunktion des Mischungsvolumens gegen den Wert der Formfunktion einer der drei anderen Funktionen g , h oder s aufgetragen.

Dieses Verfahren wurde zuerst von Spitzer und Wittig (3) eingeführt, beschränkte sich damals aber auf die Korrelation zwischen X^V und X^h . Dabei stellte sich heraus, daß die einfache Beziehung von Frigogine (52) nicht erfüllt ist. Bei der Mehrzahl der berücksichtigten Systeme wurde ein linearer Zusammenhang $X^h = a_h + b_h X^V$ festgestellt, wobei die Konstanten a_h und b_h von den jeweils untersuchten Systemen abhingen. Man konnte weitere Beziehungen zwischen den Konstanten ableiten, wobei lediglich einige Systeme deutliche Abweichungen von diesem Verhalten zeigten. Bei diesen Abweichungen blieb es offen, ob sie systematischer Natur sind oder durch Meßfehler hervorgerufen wurden.

Ein erster Überblick über die Korrelationsdiagramme der in dieser Arbeit berücksichtigten Systeme ergibt folgendes Bild :

Im I. Quadranten (positive Abszisse und Ordinate; die höheren Quadranten erhält man, wenn man im Gegenzeigersinn weiterläuft) des Korrelationsdiagrammes häufen sich die linearen Zusammenhänge, im IV. sind Zusammenhänge etwa parabolischer Form bevorzugt; im II. und III. Quadranten befinden sich überhaupt nur zwei Systeme. Die Quecksilber-Systeme sind nicht berücksichtigt worden, weil nur ein kleiner Ausschnitt der Mischungsgrößen bekannt ist.

III.3.5. Systeme mit linearer Korrelation

Aus der linearen Korrelation : $X^y = a_y + b_y X^v$

folgt für die Zusatzgröße $y^E = a_y x_2 (1 - x_2) + b_y v^E$.

In einem solchen Fall setzt sich die Zusatzgröße also aus einem parabolischen oder regulären Teil zusammen, dessen Größe durch den Achsenabschnitt a_y auf der Ordinate gegeben ist, und einem Anteil, der dem Mischungsvolumen proportional ist. b_y stellt einen "Verstärkungsfaktor" für das Mischungsvolumen dar, dessen Vorzeichen von der Art des Zusammenhanges und den Vorzeichen der korrelierten Größen abhängig ist. Im I. und III. Quadranten bedeutet $b = 1$ einen gleichen Verlauf der X-Funktionen, $b = -1$ einen parallel zur Abszisse gespiegelten Verlauf der X-Funktionen. Im II. und IV. Quadranten sind die Verhältnisse umgekehrt.

Zu den Systemen annähernd linearer Korrelation gehören :

System	Funktion	Quadrant			a_g	a_h	a_s	b_g	b_h	b_s
Zn-Sn	$X^g X^h X^s$	I	I	I	+	+	+	+	+	+
Cd-Sn	$X^g X^h X^s$	I	I	I	+	+	-	+	+	+
Cd-Pb	$X^g X^h X^s$	I	I	I	+	+	-	+	+	+
Cd-Bi	$X^h X^s$		I	I		-	+		+	+
Tl-Sn	$X^g X^h$	I	I		+	-		+	+	
Tl-Bi	$X^g X^h$	IV	IV		-	-		-	-	
Sn-Pb	$X^g X^h$	I	I		+	+		+	+	
Sn-Bi	$X^g X^h X^s$	II	II	III	+	+	-	+	(o)	-
Pb-Sb	X^g	III			-			-		
Sb-Bi	X^h	I				+			(o)	

Die lineare Korrelation zwischen der Formfunktion des Mischungsvolumens und der Formfunktion einer thermodynamischen Zusatzgröße läßt sich bevorzugt im I.

Quadranten finden, der Anstieg der Geraden ist immer Null oder positiv und der Ordinatenabschnitt kann sowohl positive wie auch negative Werte annehmen. Auffällig ist das System Tl-Bi. Dieses System zeigt möglicherweise einen ausgeprägten und wenig überlagerten Wagner-Effekt, der bei allen Zusatzgrößen gleichermaßen zum Tragen kommt.

Formt man die von Prigogine (52) gegebene Gleichung für den funktionellen Zusammenhang zwischen der Mischungswärme und dem Zusatzvolumen um, so erhält man ebenfalls einen linearen Zusammenhang zwischen den beiden Formfunktionen: $X^h = a' + b' X^V$. Nach dieser Theorie ist b' eine positive Konstante, deren Absolutwert sich bei den einzelnen Systemen bei gleicher Temperatur maximal um den Faktor 2 unterscheiden sollte. Die Größe a' hängt von dem Paar-Potential ab:

$$\begin{aligned} a' &= -1.44 z (e_{AB}^+ - 1/2 (e_{AA}^+ + e_{BB}^+)) \\ a' < 0 & \quad 1/2 (e_{AA}^+ + e_{BB}^+) < e_{AB}^+ \\ a' > 0 & \quad 1/2 (e_{AA}^+ + e_{BB}^+) > e_{AB}^+ \end{aligned}$$

d.h. für positive a' -Werte ist die Wechselwirkungsenergie zwischen Teilchen gleicher Art größer (nach der herkömmlichen Vorzeichengebung negativer) als zwischen ungleichen. Sind die a' -Werte kleiner als Null, bedeutet das eine Stabilisierung der AB- Bindungen gegenüber den AA- oder BB- Bindungen.

Ein Vergleich mit unseren Untersuchungen zeigt, daß der Anstieg keineswegs immer positiv und weitgehend konstant ist. Im I. Quadranten wird b_y allerdings nie negativ. Abweichungen dieser Art tauchen erst in den höheren Quadranten auf. In den Systemen Cd-Bi, Tl-Sn und Tl-Bi erhalten wir negative Ordinatenab-

schnitte a_h . Das Verhalten von Tl-Bi wurde bereits erläutert. Für die Systeme Cd-Bi und Tl-Sn ergeben sich negative a' -Werte trotz positiver Mischungswärme. Der negative Ordinatenabschnitt muß nach dem Zellenmodell so gedeutet werden, daß eine Stabilisierung der AB-Wechselwirkung eintritt. Der hierdurch verursachte negative Anteil zur Mischungswärme wird allerdings von einem dominierenden, positiven Term der Mischungswärme überlagert, der die zur Strukturaufweitung der flüssigen Mischung nötige Energie liefert.

III.3.6. Nicht-lineare Korrelationen

Ist X^h dagegen keine lineare Funktion von X^v , so kann man in der Regel die Formfunktion der Mischungswärme als Polynom von X^v entwickeln gemäß der Formel:

$$X^h = a_0 + a_1 X^v + a_2 (X^v)^2 + a_3 (X^v)^3 + \dots$$

In diesem Fall reicht die einfache lineare Formel von Prigogine zur Darstellung der experimentellen Zusammenhänge nicht mehr aus.

Systeme, die von der linearen Korrelation abweichen:

- a) Systeme mit ungefähr parabolischem Verlauf der Korrelationskurve

System	Funktion	Quadrant
Zn-Sb	$X^g \cdot X^h$	IV IV
Cd-Bi	X^g	IV
In-Bi	$X^g \cdot X^h$	IV IV
Tl-Sn	X^g	IV
Tl-Pb	$X^g \cdot X^h \cdot X^s$	IV IV IV
Pb-Sb	$X^h \cdot X^s$	III II
Pb-Bi	$X^g \cdot X^h$	IV IV

b) Systeme mit einem komplizierten Verlauf der Korrelationskurve

System	Funktion	Quadrant
In-Pb	$X^G X^H X^S$	I I I
In-Bi	X^S	I
Tl-Bi	X^S	I
Pb-Bi	X^S	I

Systeme mit sehr kleinem Mischungsvolumen: In-Sn und Sn-Sb wurden wegen des geringen Wertes der Darstellung nicht in diese Korrelation einbezogen.

Es ist auffällig, daß sich im ersten Quadranten die lineare Korrelation zwischen der Formfunktion des Mischungsvolumens einerseits und X^G und X^H andererseits häufen.

Der I. Quadrant enthält in bezug auf die Zusatzgröße der freien Enthalpie die Systeme, die eine gewisse Entmischungstendenz bei gleichzeitig positivem Mischungsvolumen zeigen. Hier scheinen die Beziehungen zwischen den Zusatzgrößen noch am einfachsten zu sein, weil der Einfluß chemischer Reaktionen zwischen den Partnern der Mischung wahrscheinlich sehr gering ist. Das System Cd-Bi stellt vermutlich ein Übergangssystem dar. Die Zusatzgröße der freien Enthalpie hat hier negative Werte, und das Korrelationsverhalten zwischen X^H und X^V deutet möglicherweise auch auf eine Bindungstendenz hin.

Die Korrelation mit der Formfunktion der Zusatzentropie ist auch in diesen Fällen kompliziert, was aber auch an den sehr unsicheren Daten für die Excess-Entropie liegen kann.

Nimmt hingegen bei positivem Mischungsvolumen der Wert für X^G negative Werte an, so ändert sich in den meisten Fällen das Korrelationsverhalten für X^G/X^V und X^h/X^V sprunghaft. Der einfache Zusammenhang zwischen den betreffenden Zusatzgrößen geht weitgehend verloren. Diese Systeme sollten wegen ihrer negativen Zusatzgröße der freien Enthalpie und der Mischungswärme eine Verbindungsbildungstendenz zeigen. Der Einfluß der dadurch eintretenden Störung eines einfachen Mischungsverhaltens, dem man am ehesten durch statistische Verteilung der Teilchen in der Mischung nahekommt, scheint sich auch im Verhalten der Zusatzgröße widerzuspiegeln.

Nur im System Tl-Bi ist der Bindungseffekt schon so stark ausgeprägt, daß er bei allen Zusatzgrößen eine entsprechende Konzentrationsabhängigkeit hat. Hier verhalten sich die Zusatzgrößen bis auf die Zusatzentropie wieder ähnlich. Die Systeme im IV. Quadranten des Korrelationsdiagrammes zeigen zum Teil ein Verhalten des Mischungsvolumens, wie es dem Wagner-Effekt entspricht. Die entsprechenden Verbindungen: Zn_3Sb_2 , Cd_3Bi_2 , In_3Pb , Tl_6Pb_3 ($= Tl_3Pb : PbTl_3$), Pb_3Bi sind bisher mit anderen Methoden aber nicht nachgewiesen worden. Systeme mit einem negativen Mischungsvolumen sind so in der Minderzahl, daß man keine Aussagen über das Verhalten der Systeme im II. und III. Quadranten machen kann, wo überdies im System Sn-Pb von Matuyama (27) ein positiver Wert für das Mischungsvolumen angegeben wurde. Der Korrelation des Systems Pb-Sb wurden die Daten von O-Sato (24) zugrunde gelegt, denen keine besondere Genauigkeit zukommt.

Wir sehen aus diesen Untersuchungen, daß das Verhalten der Zusatzgrößen in Systemen von flüssigen B-Metallen recht komplex ist. Untersucht man den Einfluß jeweils

einer Eigenschaft auf das Mischungsvolumen, so ergeben sich keine deutlichen Zusammenhänge. Es können dann zwar plausible aber dennoch nur grobe Einteilungen bezüglich des Verhaltens in Mischungen gemacht werden.

Für das System Pb-Bi ergibt sich nun :

- a) eine Tendenz zur Verbindungsbildung mit schwach positivem Mischungsvolumen, das auf einen überlagerten Wagner-Effekt hindeutet;
- b) ein Korrelationsverhalten des Mischungsvolumens, wie es in ähnlicher Form bei Zn-Sb, Cd-Bi, In-Bi und Tl-Pb auftritt.
Das sind alles Systeme, die mehr oder weniger zur Verbindungsbildung neigen; Zn-Sb und In-Bi sind im festen Zustand dystektische Systeme;
- c) die unter b) erwähnten Systeme zeigen ein Verhalten des Mischungsvolumens, wie es für den Wagner-Effekt gefordert wird. Das Mischungsvolumen und seine partiellen Größen deuten auf folgende Verbindungen im flüssigen Zustand hin : Zn_3Sb_2 , Tl_6Pb_2 , Cd_3Bi_2 , In_3Bi und Pb_3Bi_2 .

Eine weitergehende Klassifizierung ist im Augenblick nicht möglich. Wir müssen leider feststellen, daß wir zwar über eine gewisse Menge an Informationen bezüglich der B-Metall-Legierungen verfügen, daß aber diese noch unstrukturiert und regellos vor uns liegen.

IV. Ausblick

Bei den Untersuchungen an flüssigen B-Metallen steht die Suche nach einfachen Verhältnissen beim Mischen der reinen Komponenten - wie etwa ein kollektives Verhalten der B-Metall-Legierungen - im Vordergrund. Solch ein gemeinschaftliches Verhalten läßt sich aus den experimentellen Daten aber nicht ableiten.

Auch wenn die verschiedenen Systeme ein völlig unterschiedliches Erscheinungsbild in ihrem Mischungsverhalten zeigen, so ist damit keinesfalls gesagt, daß diese Mischungssphänomene nicht doch eine oder mehrere gemeinsame Ursachen haben. Selbst wenn für alle Zusatzgrößen ein Mischungseffekt dominiert, wissen wir nicht, wie sich dieser in den verschiedenen Mischungsfunktionen äußert. Der Einfluß einer atomaren Eigenschaft, die einen Mischungseffekt verursacht, kann auf die eine Zusatzgröße dominierend sein oder gar nicht in Erscheinung treten. Es ist auch nicht gesagt, daß sich dieser Einfluß in allen Größen in derselben Weise bemerkbar macht. Allein in diesem Fall gibt es schon acht Möglichkeiten, wie sich ein einzelner Effekt auf die unabhängigen Zusatzgrößen v^M , h^M und s^E auswirken kann:

Entweder, er hat gar keine Wirkung auf eine der Zusatzgrößen, oder er bewirkt nur eine Änderung der Mischungsenthalpie oder der Zusatzentropie, etc. Bei zwei separierbaren und von einander völlig unabhängigen Mischungseffekten gibt es schon 64 denkbare verschiedene Erscheinungsbilder.

Mehr Einblick in das allgemeine Mischungsverhalten der flüssigen B-Metalle kann nur erwartet werden, wenn es uns gelingt, die Ursachen für die Zusatzgrößen aufzudecken und zu separieren. Die bisherigen Informationen lassen zwar mitunter plausible Erklärungen zu, gestatten aber keinen tieferen Einblick. Wir benötigen zusätzliche Angaben über die Druck- und Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Funktionen, zusätzliche Angaben über die Struktur der flüssigen Mischung, über das elektronische Verhalten der Mischungspartner und einen direkten Nachweis von chemischen Verbindungen im flüssigen Zustand. Überdies benötigen wir einen Einblick in die

Beeinflussung der einzelnen Mischungsgrößen durch die einzelnen Mischungseffekte.

Die Schwierigkeiten auf diesem Gebiet rühren davon her, daß man es mit internen Parametern zu tun hat. Diese internen Parameter (interatomare Abstände, elektronische Zustände) haben die Eigenschaft, daß sie nicht stetig geändert werden können, sondern sich beim Übergang von einer Atomsorte zur anderen ganz unterschiedlich und unstetig ändern. Derartige Probleme sind von vornherein um Größenordnungen komplizierter als Fragestellungen, die von externen Parametern abhängen, wie etwa Druck und Temperatur, die man separat, kontinuierlich und in weiten Bereichen ändern kann.

Die Aufgabe wäre nun, die experimentellen Ergebnisse von thermodynamischen Mischungsgrößen noch einmal zu verifizieren; das gilt insbesondere für das Mischungsvolumen und die Zusatzentropie, da hier die Meßergebnisse besonders unsicher sind. Erst dann kann man die experimentellen Untersuchungen an thermodynamischen Zusatzgrößen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur von flüssigen B-Metallen in binären Systemen weitgehend als abgeschlossen betrachten, soweit allgemeine Fragestellungen zugrunde liegen. Es ist kaum wahrscheinlich, daß in den noch fehlenden und experimentell sehr schwer handzuhabenden Antimon-Systemen der Schlüssel für das Verhalten der Metall-Legierungen liegt.

Vielmehr sollte man den Messungen von Druck- und Temperaturabhängigkeit der Zusatzgrößen mehr Platz einräumen, weil die Beziehungen der Zusatzgrößen untereinander durch Druck- und Temperaturabhängigkeit gegeben sind :

$$\begin{array}{ccccc}
 v_{T,x}^E & \leftarrow & \left(\frac{\partial}{\partial p} \right)_{T,x} & \xrightarrow{\quad} & g^E(p,T,x) & \xrightarrow{\quad} & \left(\frac{\partial}{\partial T} \right)_{p,x} & \rightarrow & -s_{p,x}^E \\
 & & & & \downarrow & & & & \\
 & & & & \left(T^2 \frac{\partial}{\partial T} T^{-1} \right)_{p,x} & & & & \\
 & & & & \downarrow & & & & \\
 & & & & -h_{T,x}^E & & & &
 \end{array}$$

Erst dann wird es möglich sein zu entscheiden, ob die B-Metall-Legierungen alle ein gleichartiges Mischungsverhalten aufweisen und ob der Versuch einer Aufstellung einer für alle B-Metalle gültigen Zustandssumme sinnvoll ist.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die Dichte und das Molvolumen des Systems Pb-Bi im flüssigen Zustand bestimmt. Hierzu wurde eine Methode und eine Apparatur entwickelt, die auch in Systemen mit extrem geringem Mischungsvolumen brauchbar ist. Wir erreichten schließlich einen relativen mittleren Fehler der Einzelmessung bezüglich des Molvolumens von 0.07 %. Diese Genauigkeit reicht aus, um Aussagen über das Zusatzvolumen zu machen.

Das Verhalten des Mischungsvolumens und seiner partiellen Größen deuten nach unserer Ansicht auf einen Wagner-Effekt hin. Da eine von benachbarten Systemen isolierte Betrachtung leicht zu Fehlinterpretationen führen kann, heben wir in die Diskussion das Mischungsvolumen der homologen Reihen des Sn, Pb, Sb, des Bi und die thermochemischen Funktionen g^E , h^M und s^E , sowie Parameter der reinen Substanzen mit hinzugezogen. Dabei stellte sich allerdings heraus, daß das allgemeine Verhalten der Mischungen von flüssigen B-Metallen äußerst komplex ist. Ein kollektives Verhalten dieser Stoffklasse ist danach nicht festzustellen.

Iediglich grobe Einteilungen lassen sich innerhalb der berücksichtigten Systeme vornehmen. Diese Klassifizierungen lassen aber einen Wagner-Effekt im System Pb-Bi nicht unwahrscheinlich erscheinen, da Systeme mit einem ähnlichen allgemeinen Mischungsverhalten wie das System Pb-Bi ebenfalls auf einen Wagner-Effekt hindeuten.

Wollen wir jedoch ein tieferes Verständnis vom Mischungsverhalten flüssiger binärer B-Metallsysteme erlangen, müssen wir sowohl die Temperatur- und Druckabhängigkeit der thermodynamischen Zusatzfunktionen

bestimmen wie einen Zusammenhang zwischen den thermodynamischen Größen einerseits und den Ergebnissen etwa der magnetischen Suszeptibilität, der elektrischen Leitfähigkeit oder röntgenographischen Untersuchungen andererseits.

Literaturverzeichnis

1. S.D. Veazey, W.C. Roe; J.Mat.Sci. 7, 445 (1972)
2. U. Schulze; Dissertation, Universität München (1969)
3. H. Spitzer; Dissertation, Universität München (1963)
4. G.G. Maksimovich; Fiz.khim.Mekh.Mater. 3(2), 228 (1967)
5. M.J. Chaevskii; Fiz.khim.Mekh.Mater. 3(2), 218 (1967)
6. R. Blackburn; J.Inst.Met. 11, 159 (1966)
7. F.E. Wittig; Z. Elektrochemie 63, 327 (1959)
8. A. Jouniaux; Bull.Soc.Chim.France 51, 677 (1932)
9. R. Pelzel; Z.Metallkunde 50, 392 (1959)
10. S.W. Strauss; J.Nucl.Met. 5(1), 12 (1962)
11. J.A. Cahill, A.D. Kirshenbaum; J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 501 (1963)
12. D. Cubicciotti; J.Phys.Chem. 68, 537 (1964)
13. I.D. Lucas; Mem.Sci.Rev.Met. 61(1), 1 (1964)
14. F.E. Wittig; Chem.Ing.Technik 16, 1037 (1970)
15. K. Pornemann; Z. Metallkunde 14, 329 (1922)
16. F.J. Kenesha, D. Cubicciotti J.Phys.Chem. 62, 843 (1958)
17. E. Herezynska; Z.Naturwiss. 47, 200 (1960)
18. Serpan; Trans.AIME 221, 1017 (1961)
19. N. Nücker; Z.Angew.Phys. 27(1), 33 (1969)
20. P.E. Berthou, R. Tougas; Met.Trans. 1, 2978 (1970)
21. A.F. Crewley, D.R. Kiff; Met.Trans. 2, 609 (1971)
22. A.R. Kesker, S.J. Hruska; Met.Trans. 1, 2357 (1970)
23. R. Arpi; Z.Metallographie 5, 142 (1913)
24. T. o-Sato; Bull.Res.Inst.Mineral Dressing Met. 11, 11 (1955) und 10, 173 (1954)
25. B. Predel, A. Emam; J.Less-Common Met. 18, 385 (1969)
26. T. Hogness; J.Am.Chem.Soc. 43, 1621 (1921)
27. Y. Matuyama; Sci.Rep.Tohoku Imp.Univ. 18, 19 (1929)
28. A.S. Pasin; Zh.Prikl.Mekl.Tekh.Fiz. 6, 88 (1967)
29. I.D. Lucas; C.R.Acad.Sci.,Ser.C 268, 1081 (1969)
30. S.W. Strauss, I.E. Richards, P.F. Brown; Nucl.Sci.Eng. 7, 442 (1960)
31. G. Scatchard; Trans.Farad.Soc. 33, 160 (1937)
32. H.R. Thresh, A.F. Crewley; Trans.Met.Soc.AIME 242(5), 819 (1968)
33. A.F. Crewley; Trans.Met.Soc.AIME 242, 859 (1968)
34. A. Schneider; Naturwissenschaften 41, 326 (1954)

35. A.L. Day, R.B. Sosman; Am.Journ.Sci. 37, 1, (1914)
36. A.D. Kishenbaum, J.A. Cahill, A.V. Grosse;
J.Inorg.Nucl.Chem. 22, 33 (1961)
37. H.T. Greenaway; J.Inst.Met. 74, 133 (1948)
38. O.J. Kleppa, M. Kaplan, C.E. Thalmayer;
J.Phys.Chem. 65, 843 (1961)
39. O.J. Kleppa; J.Phys.Chem. 64, 1542 (1960)
40. O.J. Kleppa, M. Kaplan; J.Phys.Chem. 61, 1120 (1957)
41. B. Predel, A. Emam; Mater.Sci.Eng. 4, 287 (1969)
42. J. Hultgren; Selected Values for the Thermodynamic
Properties of Metals and Alloys
43. M. Hansen, K. Anderko; Constitution of Binary Alloys
(1958)
44. F.A. Cotton, G. Wilkinson; Anorganische Chemie (1967)
45. F.A. Kanda; NYO 2731-7 (1966)
46. N.I. Pokrovskii; Russ.J.Phys.Chem. 42(6), 809 (1968)
47. T. o-Sato; Bull.Res.Inst. Mineral Dressing Met.
11(2), 183 (1955)
48. H.R. Thresh; J.Inst.Met. 96, 308 (1968)
49. A.F. Crawley; Met.Trans. 3, 971 (1972)
50. P.E. Berthou, R. Tougas; Met.Trans. 1, 2978 (1970)
51. M.P. Pogdenovich; Russ.J.Phys.Chem. 44(4), 619 (1970)
52. I. Prigogine, A.Bellemans, V. Mathot; The Molecular
Theory of Solutions (1957)
53. I. Prigogine, R. Defay; Chemical Thermodynamics (1967)
54. C. Wagner; Thermodynamics of Alloys (1952)
55. J. D'Ans, E. Lax; Taschenbuch für Physiker und
Chemiker
56. B. Predel, A. Emam; Z.Metallkunde 60(5), 469 (1969)
57. F.E. Wittig, J. Putzien; unveröffentlichte Ergeb=
nisse
58. Ph. Bedon; C.R.Acad.Sc., Ser.C 274, 40 (1972)
59. P. Pascal; C.R.Acad.Sci., Ser.C 158, 414 (1914)
60. G. Döge, Z.Naturforschung 21(a), 266, (1966)
61. H. Spitzer; Diplomarbeit, Universität München
62. A.H. Cook; Phil.Trans.Roy.Soc. 254, 125 (1961)
63. Mitteilungen der Fa. Heraeus & Schott
64. F.A. Kanda; TID 15663 (1964)
65. F.E. Wittig, F. Huber; Z.Phys.Chem. Neue Folge
18, 330 (1958)

Lebenslauf

Am 16. Juni 1945 wurde ich, Joachim Putzien, als dritter Sohn des Ehepaares Elise und Hans Putzien in Mittweide (Sachsen) geboren. Nach Ende der Evakuierung zogen wir nach Berlin zurück.

Von 1951 bis 1958 besuchte ich die Grundschule, anschließend, bis 1962 die Mittelschule in Berlin. Im Frühjahr 1962 trat ich in die Oberschule Wissenschaftlichen Zweiges in Berlin-Steglitz ein und legte hier im Februar 1965 die Reifeprüfung ab.

Im Sommersemester 1965 begann ich an der Freien Universität Berlin das Chemiestudium und legte hier im Mai 1967 die Vorprüfung zur Diplomprüfung in Chemie ab. Ich setzte daraufhin das Studium an der Ludwig-Maximilians-Universität in München fort und bestand im Oktober 1969 die mündliche Diplomchemiker-Hauptprüfung.

Im Institut für Physikalische Chemie der Universität München fertigte ich die Diplomarbeit an. Nach Abschluß der Arbeit im Januar 1971 erhielt ich das Thema für eine Dissertation. Beide Arbeiten wurden unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. F.E. Wittig ausgeführt.

